KONTINUIERLICHE UND DISKONTINUIERLICHE VERFOLGUNG DES THERMISCHEN ZERFALLS VON KUPFER- UND KOBALTOXALATEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Winfried Hädrich
aus Langenargen

1978

1979

79 106

KONTINUIERLICHE UND DISKONTINUIERLICHE VERFOLGUNG DES THERMISCHEN ZERFALLS VON KUPFER- UND KOBALTOXALATEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Winfried Hädrich
aus Langenargen

1979

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1978

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Krug

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536520_0002

Herrn Prof. Dr. D. Krug danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die sorgfältige Betreuung dieser Arbeit.

Den Herren Professoren Dr. E. Lindner und Dr. J. Strähle danke ich für die Möglichkeit zur Anfertigung sämtlicher Spektren und Analysen.

Herrn Dr. G. Hentze, Firma Bayer AG, sei für die Anfertigung der temperaturabhängigen Massenspektren gedankt.

Frage: Was ist leicht und was ist schwer?

Antwort: Solche Fragen zu tun ist leicht,
sie zu beantworten ist schwer.

Georg Christoph Lichtenberg, Vermischte Schriften

A b s t r a c t

HÄDRICH, WINFRIED:

KONTINUIERLICHE UND DISKONTINUIERLICHE VERFOLGUNG DES THERMISCHEN ZERFALLS VON KUPFER- UND KOBALTOXALATEN

Es wird der thermische Zerfall von Kupferoxalathydrat (0.1 H_2O), α-Kupferdiamminoxalat, α- und β-Kobalt(II)-oxalatdihydrat und Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat in verschiedenen Atmosphären beschrieben.

Für die untersuchten Verbindungen werden in inerter Atmosphäre stets Sekundärreaktionen der entstehenden Me(II)-oxide mit den beim Zerfall gebildeten Thermolysegasen gefunden. In oxidierender Atmosphäre liegt die Maximaltemperatur des letzten Zerfallschrittes für Kupferoxalathydrat deutlich höher, für die drei Kobaltverbindungen jedoch niederer.

In den Fällen, in denen die Zersetzung in mehreren Stufen abläuft, ist es im allgemeinen nicht möglich, diese exakt zu trennen, es treten (Temperatur- bzw. Zeit-) Bereiche auf, in denen verschiedene Reaktionsschritte simultan ablaufen.

Der Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats beginnt mit dem Eindringen von Oxalationen in die innere Koordinationsspäre des Kobalts bei gleichzeitiger Abgabe von Wasser und Ammoniak. Er führt über bislang noch nicht beschriebene Kobalt(II)-oxalate zu Kobalt(II)-oxid, das zum Teil reduziert wird.

Für die ammoniakhaltigen Oxalate wird massenspektrometrisch bewiesen, daß der primäre Schritt des thermischen Oxalatzerfalls die Lösung einer Me-O- bzw. C-O-Bindung ist, wobei die C-C-Bindung des Oxalations auch außerhalb des Kristallgitters zunächst erhalten bleibt.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1	EINLEITUNG	1
1.1	Kenntnisstand zu Beginn der Arbeit	2
2	ALLGEMEINER TEIL	
2.1	Kupferoxalat	6
2.1.1	Darstellung und Eigenschaften	6
2.1.2	Der Thermische Zerfall von Kupferoxalat + 0,1 Wasser	12
2.1.2.1	EGA-DTA-Untersuchungen	12
2.1.2.2	TG-DTG-DTA-Untersuchungen	29
2.1.2.3	Untersuchung des Kupferoxalatzerfalls mittels Heizguinier - Aufnahmen	31
2.1.3	Zusammenfassung der vorstehenden Ergebnisse	32
2.2	α - Kupferdiamminoxalat	33
2.2.1	Darstellung und Eigenschaften	33
2.2.2	Der thermische Zerfall von α - Kupferdiamminoxalat	39
2.2.2.1	EGA-DTA-Untersuchungen	40
2.2.2.2	Thermogravimetrische Untersuchungen	49
2.2.3	Zusammenfassung der Kapitel 2.2.1 und 2.2.2	58
2.2.4	Verfolgung des α - Kupferdiamminoxalat-zerfalls mit temperaturabhängiger Massenspektrometrie	61
2.3	Kobalt(II)-oxalatdihydrat	69
2.3.1	Darstellung und Eigenschaften von α -und β- Kobalt(II)-oxalatdihydrat	71
2.3.2	Der thermische Zerfall von α -und β - Kobalt(II)-oxalatdihydrat	75
2.3.2.1	Isotherme Entwässerung	75
2.3.2.2	Die thermische Zersetzung bei progressiver Temperaturführung	78
2.4	Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat	98
2.4.1	Darstellung und Eigenschaften	98
2.4.2	Der thermische Zerfall des Kobalt(III)-hexammintetrahydrats	104
2.4.2.1	Isotherme Zersetzung	104

Seite

2.4.2.2 Der thermische Zerfall von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat bei progressiver Temperaturführung 124

2.4.2.2.1 EGA-DTA-Untersuchungen 126

2.4.2.2.2 TG-DTG-DTA-Untersuchungen 141

3 EXPERIMENTELLER TEIL 156

3.1 Ausgangssubstanzen 156

3.2 Darstellungsmethoden 156

3.2.1 Kupferoxalat 156

3.2.2 α - Kupferdiamminoxalat 156

3.2.3 Kobalt(II)-oxalatdihydrat 157

3.2.4 Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat 157

3.3 Analysen 158

3.3.1 Elementaranalyse 158

3.3.2 Oxalat-Analysen 158

3.3.3 Ammoniakbestimmungen 158

3.3.4 Kupferbestimmungen 158

3.3.5 Kobaltbestimmungen 159

3.3.6 Ergebnisse der Analysen 159

3.4 Röntgenographische Untersuchungen 161

3.4.1 α - Kupfermonamminoxalat 161

3.4.2 Indizierung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat 162

3.4.3 Indizierung von 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ 164

3.5 Magnetisches Verhalten 164

3.5.1 α - Kupferdiamminoxalat 165

3.5.2 Kobalt(II)-oxalatdihydrat 168

3.5.3 Das magnetische Verhalten der wasserarmen Kobalt(II)-oxalate 170

3.5.4 $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ 173

3.5.5 $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ 173

3.6 Optische Spektren 177

3.6.1 UV-vis-Spektren 177

3.6.1.1 α - Kupferdiamminoxalat 178

Seite

3.6.1.2 Kobalt(II)-oxalatdihydrate 178
3.6.1.3 Wasserarme Kobalt(II)-oxalate 180
3.6.1.4 Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat 182
3.6.1.5 Kobalt(III)-hexamminoxalat 183
3.6.1.6 Reflexionsspektrum von 4 $CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ 184
3.6.1.7 UV-vis-Absorptionsspektren 186
3.6.2 IR-, FIR- und Ramanspektren 186
3.6.2.1 Kupferoxalat + 0,1 Wasser
3.6.2.2 α - Kupferdiamminoxalat 192
3.6.2.3 α - Kupfermonamminoxalat 198
3.6.2.4 Desamminiertes α - Kupferdiamminoxalat 200
3.6.2.5 Kobalt(II)-oxalatdihydrat 200
3.6.2.6 Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat 208
3.6.2.7 Kobalt(III)-hexamminoxalat 211
3.6.2.8 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ 216
3.6.2.9 8 $CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ 220
3.7 EGA-DTA-Messungen 222
3.7.1 Beschreibung der Apparatur 224
3.7.1.1 Gasreinigung und Gasdosierung 224
3.8 TG-DTG-DTA-Messungen 228

4 LITERATURVERZEICHNIS 230

1. EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem thermischen Zerfall von Kobalt (III)-hexamminoxalattetrahydrat, α- und β -Kobalt (II)-oxalatdihydrat, α-Kupferdiamminoxalat[1)] und Kupferoxalat + nH_2O ($0 \leq n \leq 1$) /1/.
Der Auswahl dieser Verbindungen liegen zwei Oberlegungen zugrunde:

1) Durch das Auftreten formal gleicher Zwischenstufen, $Me(NH_3)\ C_2O_4$ und MeC_2O_4 (im Fall der einfachen Oxalate) ergeben sich besonders günstige Vergleichsmöglichkeiten.
2) In einer vorangegangenen Arbeit /2/ wurde der selektive Nachweis verschiedener Gase bei der Gasdetektionsmethode bei Modell-Gemischen untersucht. Die dabei gewonnenen Methoden und Erkenntnisse sollten nun erstmals auf reelle Zersetzungsreaktionen angewandt werden.

Neben der bereits erwähnten Gasdetektionsmethode (EGA) kamen die üblichen Methoden der Thermischen Analyse zur Anwendung: Differenzthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG), Heizguinier-Aufnahmen und, als Besonderheit, temperaturabhängige Massenspektroskopie im Falle der Ammoniak-haltigen Verbindungen.
Die Untersuchungen wurden ergänzt durch Röntgen-Pulver-Aufnahmen (Zählrohrdiffraktometer und Guinier-Kamera) und konventionelle analytische Methoden. Es hat sich gezeigt, daß die Kombination aller hier aufgezählten Verfahren zum Teil nicht ausreicht, um den Reaktionsablauf befriedigend zu beschreiben. Daher wurden folgende Methoden zusätzlich in die Untersuchungen der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte, soweit erforderlich, aufgenommen: IR, FIR und Ramanspektroskopie; UV-Reflexionsspektroskopie und Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität nach der Zylindermethode von Gouy. Diesbezügliche Ergebnisse werden für manche Verbindungen in dieser Arbeit erstmals veröffentlicht. Das Neue der vorliegenden Arbeit beruht zum Teil in der Art der Untersuchungsmethoden und ihrer Kombination, zum Teil in der die Probe umgebenden Atmosphäre und zum Teil in der kristallinen Natur der Probe selbst; bei der Untersuchung von Kobaltoxalat wurde erstmals die α- und β-Modifikation /3/ getrennt behandelt. Ferner wird erstmals die Auswirkung der Einführung von Ammoniak als zusätzlichem Liganden auf den Zerfall der Kupfer- und Kobaltoxalate vergleichend betrachtet.

[1)] Die Reindarstellung der β - und γ -Modifikation gelang mit den spärlichen Literaturhinweisen nicht

1.1 Kenntnisstand zu Beginn der Arbeit

Über die Zersetzung von Kobalt (II)- und Kupferoxalat gibt es zahlreiche Veröffentlichungen. /4/,/5/,/6/,/7/,/8/. Die hier zitierten stellen eine kleine, aber repräsentative Auswahl dar. Darüberhinaus werden zwei Arbeiten berücksichtigt, die erst während der Anfertigung dieser Dissertation veröffentlicht wurden. /9/,/10/.
Auf die mögliche Existenz von α-Kupferdiamminoxalat wird 1919 erstmals hingewiesen /11/. Herschkowitsch /12/ behandelt die Kupferdiamminoxalate ebenfalls und vermutet zwei Modifikationen. Im Gmelin /13/ werden die α- und β-Modifikation erwähnt und knappe Daten zu ihrer Darstellung aufgeführt. jedoch erst Garaj /14/ beschreibt 1968 die röntgenographischen Daten von α- Kupferdiamminoxalat. 1977 folgt von Garay und Lundgren eine ausführliche röntgenographische Arbeit über α - und β -Kupferdiamminoxalat /15/. Der Zerfall dieser Verbindungen wird 1973 erstmals von Langenfelderova et al./16/ beschrieben, die neben TG und DTA auch analytische, IR-Spektroskopische und Kalorimetrische Methoden (Differential-Scanning-Calorimetrie, DSC) zur Untersuchung heranzogen. Ihre Ergebnisse sind in Kurzform in Tabelle 1 dargestellt.
Kobalt (III)-hexamminoxalattetrahydrat wird im Gmelin erwähnt /1// und dessen Angaben zufolge erstmals 1848 von L.Gmelin beschrieben /18/. Röntgenographische Untersuchungen dieser Substanz werden nirgends erwähnt. Kekedy et al. beschreiben 1958 sehr knapp den Zerfall dieser Verbindung in gasförmigem Ammoniak auf der Thermowaage /19/, wobei die von ihnen postulierten Zwischenstufen jedoch nicht weiter untersucht und verifiziert werden.
Die Literatur zu spektoskopischen, röntgenographischen und magnetischen Eigenschaften der Titelverbindungen wird im fortlaufenden Text zitiert.

Um diesen einführenden Gesamtüberblick nicht ausufern zu lassen, werden im folgenden die, teils sehr unterschiedlichen, Ergebnisse der einzelnen Autoren tabellarisch zusammengestellt. Bei der Behandlung der einzelnen Verbindungen wird auf die hier zitierten Veröffentlichungen soweit notwendig und sinnvoll ausführlicher eingegangen.

Tabelle 1 Übersicht über Untersuchungen zum Zerfall einfacher und komplexerer Kobalt- und Kupferoxalate

Autor	Fundstelle	Verbindung	Atmosphäre	Zwischenprodukt	Temp.	Endprodukt	Temp.
Lagier et al.	(4)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	H_2	CoC_2O_4 neben Endprodukten	450 bis 490 K	$Co_{hex.}$, CoO (Spuren) und Co kubisch (Spuren)	598 K
		$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	N_2	CoC_2O_4 neben Endprodukten	450 bis 490 K	CoO, Co kubisch $Co_{hex.}$ (Spuren)	643 K
		$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Vakuum	-	-	Co_3O_4 bei niederer Temp.	518 K bis
			offener Tiegel			CoO	553 K
						$Co_{hex.}$ (Spuren)	
		$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Vakuum Tiegel mit Kapillare			CoO und Co kubisch	518 K bis 553 K
David	(5)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Luft	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ CoC_2O_4 Co_3O_4	598 K	Co_3O_4	533 K

Autor	Fundstelle	Verbindung	Atmosphäre	Zwischenprodukt	Temp.	Endprodukt	Temp.
David	(5)	$CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$	N_2			CoO und Co kubisch $Co_{hex.}$ (Spuren) C (Spuren)	573 K
		$CuC_2O_4 \cdot xH_2O$	Luft	entwässertes CuC_2O_4	bis 520 K	CuO	ab 520 K
		$CuC_2O_4 \cdot xH_2O$	N_2	entwässertes CuC_2O_4	bis 520 K	Cu und Cu_2O	ab 520 K
		$CuC_2O_4 \cdot xH_2O$	Vakuum	keine Angaben		Cu und Cu_2O	ab 490 K
Garn et al.	(6)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Luft	entwässertes CoC_2O_4	520 K	Co_3O_4	ab 520 K
		$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	selbsterzeugt		480 K bis 641 K	CoO	ab 640 K
Dollimore et al.	(8)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Luft	CoC_2O_4	510 K	Co_3O_4	578 K
		$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	N_2	CoC_2O_4	keine Angabe	Co	keine Angabe
		$CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	Luft	CuC_2O_4	470 K	CuO	583 K
		$CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	N_2	CuC_2O_4	keine Angabe	Cu	keine Angabe

Autor	Fundstelle	Verbindung	Atmosphäre	Zwischenprodukt	Temp.	Endprodukt	Temp.
Nagase et al.	(9)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	N_2	CoC_2O_4	ab 391 K	Co	ab 611 K
		$CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	N	keine	Angaben	Cu	ab 508 K
Langenfelderova et al.	(16)	α - $Cu(NH_3)_2C_2O_4$	keine Angabe	α-$Cu(NH_3)C_2O_4$	455 K	Cu	510 K
		β - $Cu(NH_3)_2C_2O_4$	" "	β-$Cu(NH_3)C_2O_4$	460 K	Cu	512 K
		- $Cu(NH_3)_2C_2O_4$	" "	-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ -xNH_3 - yC_2O_4	465 K	Cu	518 K
Kekedy et al.	(19)	$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$	NH_3	$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$	410-490 K		
			NH_3	$CoC_2O_4 \cdot NH_3$	550-620 K		
			NH_3	CoC_2O_4	~ 640 K		
			NH_3	Co_3O_4	710-780 K		
			NH_3			Co	~ 810 K

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1 Kupferoxalat

2.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung und Analyse des Kupferoxalats bieten keine Besonderheiten. Die analytischen Werte weichen, bezogen auf $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$, um maximal 0,5% ab. Nähere Angaben werden im experimentellen Teil angeführt.

Röntgenographische Ergebnisse

Schmittler et al./1/ geben für $CuC_2O_4 + \sim 0{,}1\ H_2O$ folgende Daten an:

System: orthorombisch, Pnnm ,

a_o = 0,5 403 nm
b_o = 0,5 571 nm
c_o = 0,2 546 nm

Sie gewannen diese aus einer Guinier-Aufnahme, die 39 Reflexe zeigte. Auf einer Aufnahme des eigenen Produkts sind nur 9 Reflexe erkennbar. Es kann gezeigt werden, daß das Präparat während der Aufnahme Luftfeuchtigkeit aufnimmt.

Magnetisches Verhalten

Geht man von theoretischen Überlegungen aus, sollten Cu(II)-Verbindungen schwach paramagnetisch sein aufgrund des einen ungepaarten Elektrons (d^9). Dies findet sich oft bestätigt. /20,21/.

Interessanterweise zeigt Kupferoxalat mit 0 - 0,5 H_2O einen Antiferromagnetismus aufgrund von Cu-Cu-Wechselwirkung mit je einem ungepaarten Elektron /25/,/26/. Die Néel-Temperatur liegt ungefähr bei 260 K, oberhalb dieser Temperatur ist die Wechselwirkung aufgehoben und es liegt normaler Paramagnetismus vor.

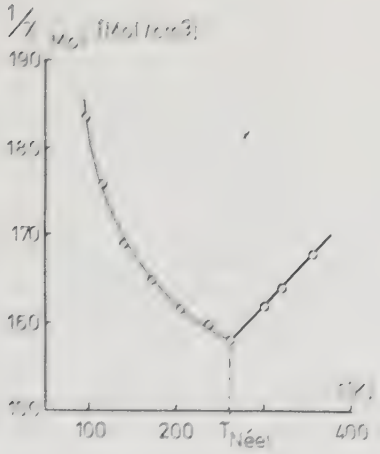


Abb. 1 : $1/\chi_{Mol} = f(T)$ für Kupferoxalat + 0,3 Wasser nach Dubicki et al./22/.

UV-Reflexionsspektrum von Kupferoxalat

Wie später noch gezeigt werden wird, kann Kupferoxalat durchaus als Komplexverbindung im festen Zustand aufgefasst werden. Es ist daher sinnvoll, anhand des Reflexionsspektrums /25/ den 10 Dq-Wert zu bestimmen.

Beim Cu^{2+}-Ion handelt es sich um ein d^9-System, das nach dem Lochformalismus d^1 entspricht. Es ist also keine innerelektronische Wechselwirkung zu erwarten. Der 10 Dq-Wert sollte also direkt der reziproken Wellenlänge entsprechen /21/.

Dubicki et al. geben bei 730 nm eine Bande an, die nach Tomlinson et al. einem $^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$ Übergang in einem oktaedrischen Ligandenfeld entspricht /24/.

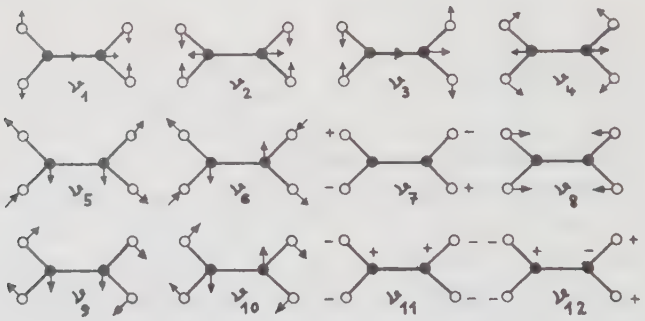
Daraus errechnet sich 10 Dq = 1/2 zu 13 698 cm^{-1}.

Infrarotspektrum von Kupferoxalat

Bei Oxalaten, in denen zwischen Kation und Anion nur elektrostatische Wechselwirkungen bestehen, sollte das IR-Spektrum nur aus Schwingungen der Oxalationen und, gegebenenfalls, den OH-Schwingungen des Kristallwassers bestehen.

Liegen, z.B. bei Oxalatokomplexen, kovalente Me-O-Bindungen vor, müßte das IR-Spektrum dem des Dimethyloxalats ähnlich werden /25/.
Wird die Me-O-Bindung stärker, sind je nach Art der Schwingungen Verschiebungen nach niedrigerer oder höherer Energie zu erwarten.
Im vorliegenden Fall ist das Oxalation eben /1/, /26/. Leider sind von Fall z Fall die in der Literatur für bestimmte Schwingungen angegebenen Wellenzahlen oft recht unterschiedlich.
Die Zuordnung erfolgt deshalb anhand der Literatur /27/, die einerseits die ausführlichsten Angaben liefert, andererseits den häufigsten Werten der anderen Veröffentlichungen am nächsten kommt. Die Bezeichnung der Schwingung erfolgt nach folgendem Modell /26/ und /28/.

Abb. 2 Die Schwingungsmöglichkeiten der Oxalat-Ions (nach /26/ und /28/).



Die anschließende Tabelle gibt Aufschluß über die Anzahl der zu erwartenden Schwingungen in Abhängigkeit von der Symmetrie.

Symmetrie				Zuordnung
D_{2h}		C_{2V}		
Anzahl	Aktivität	Anzahl	Aktivität	
3	Ra	3	Ra, IR	ν_2, ν_4, ν_8
1	inaktiv	1	Ra	ν_7
2	Ra	2	Ra, IR	ν_6, ν_{10}
1	IR	1	Ra, IR	ν_{11}
1	Ra	1	Ra	ν_{12}
2	IR	2	Ra, IR	ν_1, ν_9
2	IR	2	Ra, IR	ν_3, ν_5

Im Falle der D_{2h}- Symmetrie sind also zu erwarten: 5 Schwingungen im IR- und 6 Schwingungen im Raman-Spektrum, wobei das Alternativverbot gilt.

Für C_{2v}- Symmetrie sind im IR-Spektrum 10 Schwingungen zu erwarten, die alle auch ramanaktiv sind; im Ramanspektrum treten 12 Schwingungen auf. Beim Kupferoxalat wurden zehn Schwingungen im IR- und zehn Schwingungen im Ramanspektrum gefunden. Davon konnten sechs eindeutig zugeordnet werden, fünf erschienen bei gleicher Wellenlänge wie im IR.
Da die Substanz im Laserlicht instabil ist, könnten die vier nicht zugeordneten Raman-Linien von Zersetzungsprodukten herrühren. Da wegen dieser Instabilität nicht der ganze Bereich erfaßt werden konnte, läßt die Anzahl der Schwingungen keine Rückschlüsse zu.
Aus der Anzahl der im IR gefundenen Oxalat-Schwingungen sowie aus dem Nichteinhalten des Alternativverbots, muß also im Kupferoxalat das Oxalat-Ion in C_{2v}- Symmetrie vorliegen. Daraus läßt sich auf kovalente Me-O-Bindungsanteile schließen. Auch wurden im IR- und FIR-Bereich 4 Banden gefunden, die auf Me-O-Schwingungen zurückzuführen sind. Aus diesen Ergebnissen läßt sich auf einen deutlichen kovalenten Bindungsanteil der Cu^{2+}- ox^{2-}- Bindungen schließen.
Die Lage und Zuordnung der Schwingungen, sowie die Abbildung der Spektren sind im experimentellen Teil ersichtlich.

Struktur- und Bindungsverhältnisse beim Kupferoxalat.
Nach den von Schmittler et al. gemachten Röntgen-Untersuchungen /1/ sind für das Kupferoxalat zwei Strukturen möglich. Nach den hier diskutierten IR- und Ramanspektren erscheint es jedoch sinnvoll, diejenige Struktur auszuschließen, die von einem Oxalat -Ion mit D_{2h}- Symmetrie ausgeht. Als Alternative machen Schmittler et al. folgenden Strukturvorschlag:

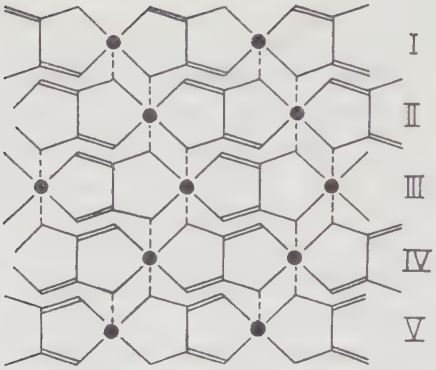


Abb. 3 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im Kupferoxalat (nach /1/)

In Abb. 3 sind einige parallele Ketten aus Cu- und Oxalat-Ionen schematisch dargestellt und die Bindungsverhältnisse angedeutet. Die Ebenen durch die Ionen einer Kette sind dabei um etwa + 45^{o} (bei I,III und V) bzw. -45^{o} (bei II und IV) gegen die Zeichenebene geneigt zu denken. Jedes Kupfer-Atom ist oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben. Von den Sauerstoff-Atomen einer Oxalat-Gruppe besitzen jedoch immer nur zwei die gleiche Umgebung.

Der Längenunterschied zwischen der C-O-Einfachbindung und der C=O-Doppelbindung konnte jedoch wegen starken Fehlordnungen in den Proben röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Die Sauerstoff-Oktaeder um die Kupfer-Atome sind bei Auftreten unterschiedlicher Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen verzerrt und zwar in verschiedener Weise je nach Aufeinanderfolge der Schichten.

Da jedoch das UV-Spektrum nur einen Elektronen-Übergang zeigt, scheint die Verzerrung nur schwach zu sein /24/.

Die vom röntgenographischen her ebenfalls mögliche D_2h-Symmetrie der Oxalat-Gruppe kann durch statistische Aufeinanderfolge von Ketten mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen gedeutet werden. Gemäß Abb. 4 können die Ketten durch die Lage von Einfach- und Doppelbindungen im Oxalation gekennzeichnet werden:

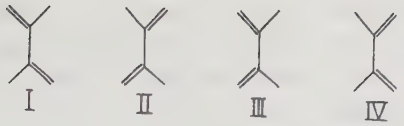
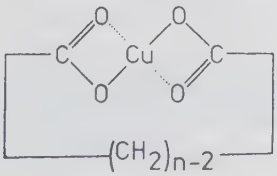


Abb. 4: Mögliche Lagen von Einfach- und Doppelbindungen im Oxalat-Ion /1/.

(Die Existenz der Oxalat-Gruppen III und IV ist experimentell z.B. in $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$- Ionen nachgewiesen /29/).
Ketten mit unterschiedlichen Lagen von C-O- und C=O-Bindungen können nicht beliebig aufeinanderfolgen: so kann z.B. auf I nur I oder III, auf III nur II oder IV folgen. Aufgrund der starken Fehlordnung der Proben muß angenommen werden, daß die vier verschiedenen Alternativen etwa mit gleicher Häufigkeit auftreten /1/.
Bei den in Abb. 3 angedeuteten Bindungsverhältnissen ergeben sich genügend große Hohlräume, um maximal ein Molekül Wasser pro Kupferoxalat aufzunehmen. Hierbei ändert sich das Volumen der Elementarzelle praktisch nicht, die Längenzunahme der c-Achse wird durch die gegenläufige Verkürzung der b-Achse nahezu vollständig ausgeglichen. Das aufgenommene Wasser wird wie beim Zeolith in den Zwischenräumen eingelagert, deshalb wäre die adäquate Schreibweise für Kupferoxalat

$$CuC_2O_4 + nH_2O \quad (0 \leq n \leq 1). \quad /1/$$

Asai et al. /30/ stellten fest, daß Kupferoxalat ein auffallend kleines magnetisches Moment besitzt (1,20 BM bei 288 K gegenüber einem Normalwert von ca. 1,8 BM). Die Autoren vermuten wie später auch Maslen /31/ linear Ketten mit direkt benachbarten Kupfer-Ionen im Abstand von etwa 0,25 nm, während Dubicki et al. /22/ im gleichen Jahr wie Maslen zwei Alternativvorschläge machen, von denen einer den hier vorgeschlagenen Bindungsverhältnissen sehr nahe kommt. Bereits Ploquin /32/ hat das magnetische Moment einiger organischer Kupfersalze mit der Annahme von Strukturen der Art



gedeutet. Das Kupferoxalat (n = 2) wurde dabei jedoch ausgeschlossen. Die vorliegenden Ergebnisse, nach denen strukturbedingt der Antiferro - magnetismus nur durch "Kramerschen Superaustausch" über die Sauerstoff-Atome zustande kommen kann, zeigen, daß auch im Kupferoxalat entsprechende "Baugruppen" vorliegen./1/.
Nach Schmittler et al. /1/ betragen die Bindungslängen im Kupferoxalat:

Atome	Abstand nm	Standard-Abweichung nm
C - C	0,166	0,008
C - O	0,137	0,011
Cu - O	0,185	0,008
Cu - O'	0,254	0,008
O - O'	0,254	0,008

Hierbei kann von den C-O-Bindungen nur der Mittelwert angegeben werden. Im freien Oxalat-Ion beträgt nach Schmelz et al. /25/ die C-C-Bindungslänge 0,156 nm, die C-O-Bindungslänge 0,137 nm.

2.1.2 Der Thermische Zerfall von Kupferoxalat + 0,1 Wasser

2.1.2.1 EGA - DTA - Untersuchungen

Die Gasdetektionsmethode (EGA) ist mit der Thermogravimetrie (TG) und der Differentialthermogravimetrie (DTG) über die Grundlagen eng verwandt. Bei allen drei Meßmethoden wird das Entweichen einer oder mehrerer flüchtigen Komponenten registriert, die entweder Reaktionsprodukte des thermischen Zerfalls der Probe sind oder infolge von Reaktionen der Probe mit der Ofenatmosphäre entstehen (z.B. die Bildung von Wasserdampf bei der Reduktion von Metalloxiden mit Wasserstoff).
Dabei entsprechen bei der Thermogravimetrie die Stufenhöhen dem absoluten Gewichtsverlust, die momentane Reaktionsrate kann dieser Kurve als Tangentensteigung entnommen werden, also durch Differenzierung.
Die selbsttätige Differenzierung der TG-Kurve führt zur Differentialthermogravimetrie. Den DTG-Kurven kann der Momentanumsatz als Ordinatenhöhe entnommen werden, der Gesamtgewichtsverlust muß hier dann durch Integration ermittelt werden.
Bei der Gasdetektionsmethode mißt man die momentane Konzentration an Reaktionsgas im Trägergasstrom. Diese Konzentration ist der Momentanreaktionsrate direkt proportional. Die Gasdetektionsmethode ist also differenzierend,

und der Gesamtumsatz muß der Kurvenfläche entnommen werden /33/.
Um nun die EGA-Messungen quantitativ auswerten und sinnvoll vergleichen zu können, ist es notwendig, normierte Größen einzuführen, die von allen externen variablen Parametern des Systems frei sind. Dazu liegt eine sehr ausführliche Untersuchung aus dem hiesigen Laboratorium vor /33/.
Zum Vergleich verschiedener Raten untereinander, beispielsweise der maximalen Zersetzungsrate eines Oxalates bei unterschiedlichen Heizraten oder, bei gleicher Heizrate, verschiedener Oxalate, ist es zweckmäßig, sich auf eine Normmenge zu beziehen. Hierfür bietet sich das Mol an.
Es wird definiert:

$$\text{Maximale Molrate} = \frac{\text{Maximale Peakhöhe} \times \text{Molgewicht}}{\text{Peakfläche} \times \frac{\text{Heizrate}}{\text{Schreibergeschwindigkeit}}}$$

$$MM = \frac{h_{max} \times MG}{F \times \frac{m}{v}}$$

Wird nun h_{max} in cm, F in cm^2, m in K/min und v in cm/min angegeben, so erhält man bei Angabe des Molgewichts in g als Dimension Mol/K.
Dieser Wert ist unabhängig von allen den Zeigerausschlag beeinflussenden Größen, da in die Definition nur Peakhöhe / Peakfläche eingeht.
Es ist zweckmäßig, diese Größe zu wählen, da im Gegensatz zu Reaktionsbeginn und -ende das Maximum, das dem Maximum des EGA-Signals entspricht, nahezu immer eindeutig zu erkennen und gut reproduzierbar ist.
Als zweite Größe wird die Molfläche eingeführt. Sie ist definiert als

$$\text{Mol-Fläche} = \frac{\text{gemessene Fläche} \times \text{Einheitsfläche} \times \text{Molgewicht}}{\text{Eichfläche} \times \text{Einwaage}}$$

$$Mfl = \frac{F \times I \times MG}{E \times W}$$

Es ist aus Dimensionsgründen notwendig, eine Einheitsfläche, etwa $I = 1cm^2$ einzuführen. Wird die Einwaage in mg angegeben, so erhält man die Milli-Molfläche, mMfl, in [cm^2/Millimol].

Was leistet nun diese Größe?

1) Wird nur eine Gasart in den Trägergasstrom abgegeben, so ist bei druckunabhängigem EGA-Signal (siehe dazu /34/) dieses streng proportional der abgegebenen Gasmenge.
2) Für konstant proportionierte Gemenge zweier oder mehrerer Gase gilt sinngemäß das Gleiche.
3) Weicht die Mfl von dem unter 1) gesagten ab, so ist dies ein Hinweis auf unvermutete Neben- oder Folgereaktionen und/oder auf Druckabhängigkeit des EGA-Signals infolge hoher MM Werte und/oder Molzahländerungen.

Welche Faktoren für das Abweichen verantwortlich sind, ist oft schon ohne zusätzliche Versuche anhand der Meßdaten, der Kurvenform und chemischer Überlegungen ersichtlich.

Die dritte Größe ist der Reaktionsindex RI.

Er ist das Produkt aus T_{max} und der maximalen Molgeschwindigkeit /35/.

$$RI = T_{max} \cdot MM$$

Die Dimension dieser Größe, ($K^{1/2}$) soll ohne Bedeutung sein; der RI stellt eine Kenngröße dar, die es gestattet, Messungen derselben Reaktion, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden sind, unmittelbar zu vergleichen, bzw. Messungen verschiedener Reaktionen unter denselben Bedingungen.

Abb. 5 zeigt EGA-Aufnahmen des Kupferoxalatzerfalls unter Helium. Die Diskussion wird zunächst auf die gepunkteten Meßkurven beschränkt.

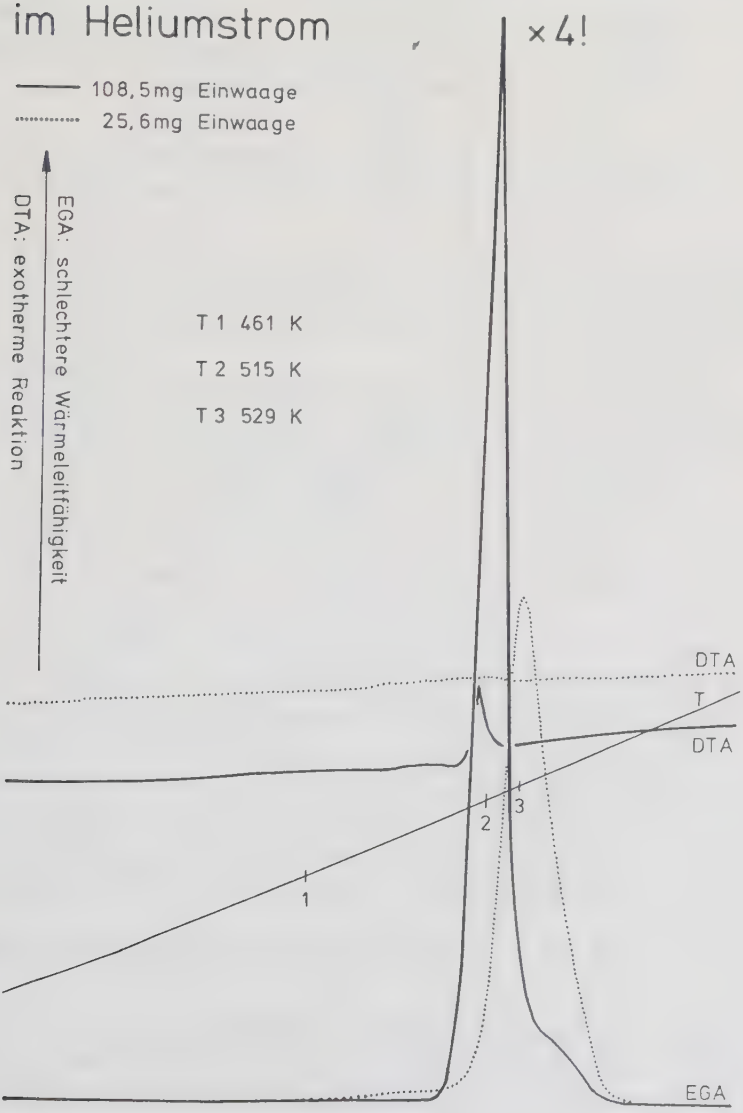
Alle Proben wurden in einem Aluminiumoxid-Tiegel ohne Deckel eingewogen. Variiert wurde die Heizrate und, um in einem günstigen Meßbereich zu bleiben, bei sonst unveränderten Parametern, die Einwaage.

Einwaage [mg]	39,4	25,6	13,6	8,0
Heizrate m [K/min]	1	2	5	10

Das Aussehen der erhaltenen Kurven blieb in all diesen Fällen gleich: Ein sehr allmähliches Ansteigen, dessen Beginn nicht eindeutig definiert werden kann (bedingt durch Höhen- und Winkelschwankungen der Null-Linie) leitet in ein flaches Plateau über, aus dem sich dann plötzlich sehr steil der Haupt-Peak erhebt. Selbst bei der niedrigsten Heizrate (1 K/min) nimmt der Anstieg der Kurve vom Beginn zu ihrem Maximum ein Temperatur-Intervall von weniger als $T = + 15$ K in Anspruch. Danach folgt ein

Abb. 5

Thermischer Zerfall von Kupferoxalat im Heliumstrom



steiler Abfall, der in der Nähe der Null-Linie langsam ausläuft, so daß, analog zum Reaktionsbeginn, auch das Ende der Reaktion nicht eindeutig angesprochen werden kann. Der absteigende Kurven-Ast nimmt in allen Fällen ca. das doppelte Temperaturintervall des ansteigenden in Anspruch. In der DTA ist jeweils ein minimaler exothermer Peak sichtbar, der, bedingt durch die Laufzeit des Reaktionsgases vom Ofen zur Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLZ), mit seinem Maximum dem des EGA-Peaks voraneilt.

Die Lage der Maxima ist von der Heizrate abhängig; ein Ansteigen der Heizrate führt zu einer Verschiebung zu höheren Temperaturen.

Heizrate [K/min]	1	2	5	10
DTA-Maximum [K]	508,7	518,7	537	556,5
EGA-Maximum [K]	517,6	529,2	552	580,9

Trägt man die Temperatur der Maxima gegen die Heizrate auf (T_{max} = f(m)), so bekommt man ansteigende Kurven, deren Steigung sich stetig vergrößert.

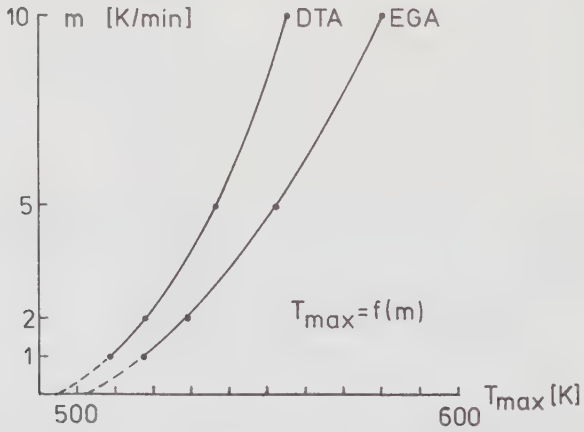


Abb. 6 Maxima der DTA und EGA-Signale in Abhängigkeit von der Heizrate

Die weitere Auswertung der EGA-Kurven liefert folgende Daten:

Heizrate [K/min]	Molfläche [cm^2/mMol]	Maximale Molrate [Mol/K]	Reaktionsindex
1	109,48	7,26	517,6
2	98,38	7,47	529,2
5	100,23	7,08	552,0
10	101,95	5,80	580,9

$\overline{MF}$ = 102,51 $\overline{MM}$ = 6,90 $\overline{RI}$ = 544,7

Die Molflächen streuen um den Mittelwert. Die Maximale Molgeschwindigkeit sinkt bei hohen Heizraten. Auf den gleichartigen Charakter der EGA-Signale wurde bereits hingewiesen. Aus der Summe dieser Informationen kann nun gefolgert werden:

1) Die Konstanz der Molflächen und der prinzipielle Erhalt der Kurvenform bedeutet, daß im Bereich der angegebenen Heizraten und Einwaagen die Reaktion qualitativ und quantitativ stets nach demselben Schema abläuft (Vgl. Kapitel 2.3.2.2, wo dies nicht der Fall ist).
2) Die Verringerung der maximalen Molgeschwindigkeit bei m = + 10 K/min könnte mit dem "Prinzip vom kleinsten Zwang" in Einklang stehen, da die Zersetzungsreaktion exotherm abläuft.

Es ist nun möglich, durch graphische oder numerische Interpolation von $T_{max} = f(m)$ für $m \longrightarrow 0$ eine Temperatur abzuschätzen (rein formalistisch ein "isothermes DTA bzw. EGA-Maximum") bei der bei langer zeitlicher Ausdehnung die fragliche Substanz mit einiger Sicherheit noch zerfällt. Ebenso kann durch den analogen Vorgang für $T_{Start} = f(m)$ eine Temperatur ermittelt werden, die auf Dauer keinesfalls überschritten werden darf, wenn kein Zerfall eintreten soll. Daß insbesonders dieser letzte Wert von erheblicher praktischer Bedeutung ist, liegt auf der Hand.

EGA-Untersuchungen unter Stickstoff

Um bei Trägergasen höheren Molekulargewichts und geringerer Wärmeleitfähigkeit eine brauchbare EGA-Null-Linie zu erreichen, muß der Detektorstrom gegenüber Wasserstoff oder Helium stark gesenkt werden. Dies bedingt eine geringere Empfindlichkeit, die jedoch mit größeren Probemengen

ausgeglichen werden kann. Dafür kann nun, unter den Betriebsbedingungen der WLZ, über das Vorzeichen des EGA-Signals beispielsweise zwischen Wasserdampf und Kohlendioxid unterschieden werden /2/. Dies verdeutlicht Abb. 7.

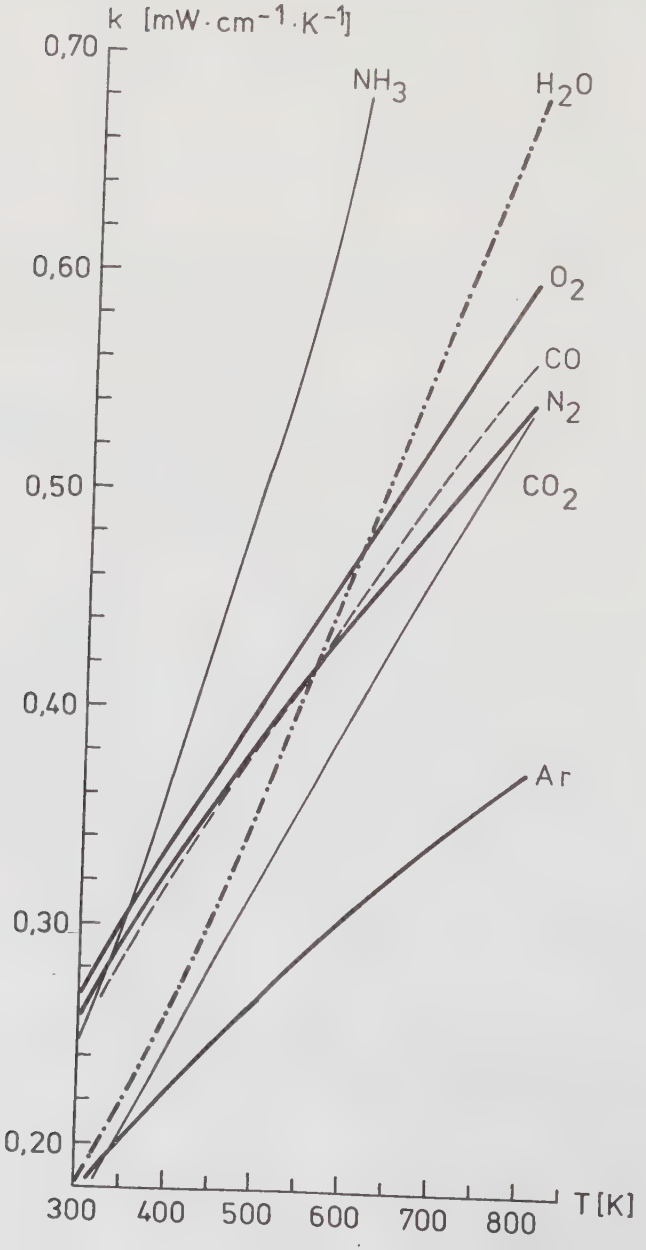


Abb. 7 Thermische Leitfähigkeit verschiedenener Gase zwischen 300 und 800 K

Abb. 8
Thermischer Zerfall von Kupferoxalat im Stickstoffstrom

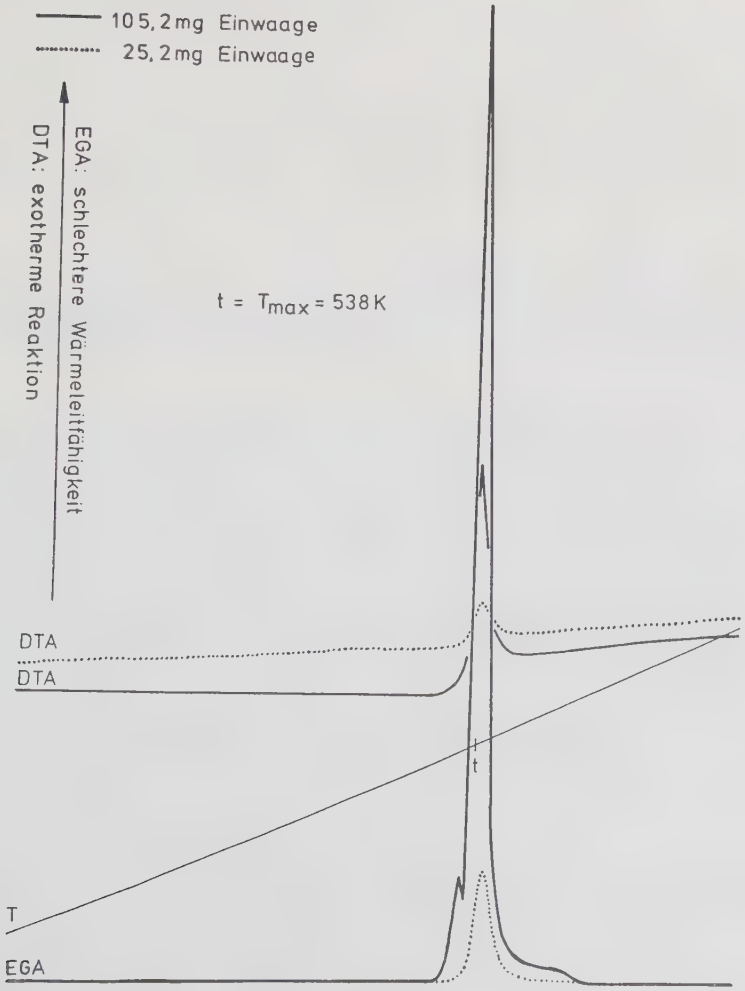


Abb. 8 (durchgezogene Kurven) zeigt EGA-DTA-Aufnahmen des Kupferoxalatzerfalls im Stickstoffstrom.
Dem EGA-Signal des eigentlichen Oxalatzerfalls geht nun ein sehr flaches, aber außerordentlich breites Signal mit negativem Vorzeichen voraus, das die Abgabe von Wasserdampf anzeigt.[2)] Bei 523 K tritt plötzlich ein sehr steiler Anstieg ein, der von einem kleinen Peak mit negativem Vorzeichen bei 535 K kurz unterbrochen wird und bei 538 K sein Maximum erreicht. Danach fällt das Signal wieder sehr schnell ab und läuft schließlich relativ schnell aus.
Der negative Peak bei 535 K zeigt einen plötzlichen Druckanstieg an/2/, die Reaktion verläuft also sehr heftig.
Fast gleichzeitig mit dem EGA-Signal erreicht ein großes DTA Signal ein Maximum, das durch sein Vorzeichen eine exotherme Reaktion anzeigt.

Obwohl die Einwaage an Kupferoxalat nur gut vier mal so groß ist wie bei den sonst gleichen Bedingungen unter Helium, ist das DTA-Signal rund 37 mal höher. Dies kann auf zwei gleichsinnig wirkende Effekte zurückzuführen sein:

a) Bei einer zylindrischen Probe konstanten Durchmessers ist bei 4-fachem Volumen die Oberfläche um 6 r^2 kleiner wie bei vier getrennten Proben gleichen Durchmessers, die Oberfläche steigt prozentual weniger stark an wie das Volumen. Da Volumen und Masse linear proportional sind und der Wärmeumsatz einer Reaktion ebenfalls der Masse der beteiligten Substanz linear proportional ist, wird also bei 4-fachem Volumen im gleichen Probenträger die Energie der Reaktion auf eine relativ kleinere Oberfläche übertragen, so daß dort die Temperatur stärker ansteigt.
b) Unter den Betriebsbedingungen ist die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff rund 6,7 mal kleiner als die von Helium. Ein Temperaturausgleich zwischen Probe und Umgebung und Probe und Referenz kann also wesentlich langsamer vonstatten gehen, was den Effekt a) unterstützt.

Der drastische Unterschied zwischen den DTA-Signalen sowie der negative Vorpeak des EGA-Signals läßt sich jedoch wohl kaum darauf allein zurück-

2) Dieses Signal kann beim hier verwandten Maßstab nicht gezeigt werden

führen. Vom chemischen Standpunkt ist es sehr wahrscheinlich, daß der Zerfall des Kupferoxalats unter Helium und Stickstoff gleich abläuft. Ein rein thermischer Effekt scheint ausgeschlossen werden zu können, da T_{max} nur 6 K über dem unter Helium bei m + 2 K/min und 14 K unter dem bei m = + 5 K (in Helium). Dennoch zeigen die unter Helium gemachten Aufnahmen einen ganz anderen Verlauf.

Es gibt jedoch eine Hypothese, die die gemachten Beobachtungen sehr gut erklärt:
Wenn man annimmt, daß der Zerfall des Kupferoxalats in einen intrakristallinen und einen 2-Phasen Folgereaktions-Teil zerfällt nach

$$CuC_2O_4 + 0{,}1H_2O \longrightarrow CuO + CO + CO_2 + 0{,}1\ H_2O$$

und $CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$

bzw. $2CUO + CO \longrightarrow Cu_2 + CO_2$ Folgereaktionen

so ist unmittelbar einsichtig, daß die Folgereaktionen von folgenden Größen abhängen können:

1) Von der"Einwirkungsdauer" des Kohlenmonoxids:

$$WD = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d_{P_{CO}}}{d+}$$, wobei $d_{P_{CO}}$ die Momentankonzentration des Kohlenmonoxids in unmittelbarer Nähe des CuO ist, t_1 der Beginn der interkristallinen Reaktion und t_2 der Zeitpunkt, an dem $d_{P_{CO}}$ Null geworden ist,

2) von der Temperatur, die zwischen t_1 und t_2 herrscht,
3) vom Ausgangsverhältnis [CuO] / [CO] ,
4) von der Korngröße des Oxids,
5) von dessen kristallinem Zustand,
6) von eventuellen weiteren festen Reaktionsprodukten (durch katalytische oder "abschirmende" bzw. verdünnende Funktion, sowie durch eventuelle Reaktionen),
7) vom absoluten Druck und
8) von eventuellen weiteren gasförmigen Reaktionsprodukten, sowie vom Trägergas selbst.

Durch die vorhin angestellten Überlegungen können wir die Punkte 2), 3), 4), 5), 6), 7) und 8) vernachlässigen, da sie unter den gegebenen Bedingungen unter Helium und unter Stickstoff ganz oder nahezu identisch sind. Punkt 1) muß jedoch näher behandelt werden.

Die Momentankonzentration des Kohlenmonoxids hängt in erster Linie davon ab, wie schnell und ungehindert es vom Ort der Probe wegdiffundieren kann. Dies aber hängt ab:

1) von der Größe und Geometrie des Probenträgers,
2) von der Größe und Geometrie der Probe selbst, insbesonders von deren Schichtdicke und
3) von deren Korngröße und Kohäsion, sowie
4) von der Temperatur, die den Gasmolekeln ihre kinetische Energie verleiht.

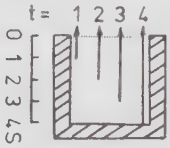
Aus den experimentellen Bedingungen kann 1) völlig und 3) und 4) praktisch ausgeschlossen werden, so daß nur Punkt 2 näher betrachtet werden muß. Dazu können wir die auf Seite 20 Punkt a) gemachten Überlegungen heranziehen.

Aus ihnen geht hervor, daß

1) Die Schichtdicke viermal größer ist als bei der vergleichbaren Probe unter Helium. Dies behindert die Diffusion sehr viel mehr, als es zunächst den Anschein hat.

Dann kann folgendes vereinfachte Modell gemacht werden:

In einer zylindrischen Probe der Schichtdicke S entsteht an allen Orten gleichzeitig die Menge a Kohlenmonoxid, die,bedingt durch ihre gleiche Temperatur, die gleiche Durchschnittsgeschwindigkeit ihrer Gasmolekeln hat.



Bei der Schichtdicke S sei die Kohlenmonoxid-Konzentration in einer Zeiteinheit auf Null gesunken, in der halben Zeiteinheit auf 1 a/2. Bei Schichtdicke 2 s entstehen 2 a [CO] , die die Probe nach 2 Zeiteinheiten vollständig verlassen haben, die Halbwertszeit beträgt also t = 1, die Halbwertskonzentration 2a/2, bei 4a beträgt die Halbwertszeit 2 t, die Halbwertskonzentration 4a/2. Die Konzentration des festen Rückstandes betrage $a^* = [a_{Anfang}]$.

Daraus folgt, daß bei diesem einfachen Modell die Halbwertszeit mit dem Quadrat der Schichtdicke steigt, die Halbwertseinwirkung, also die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenmonoxid und festem Reaktionsrückstand nach der halben Reaktionsdauer, mit der dritten Potenz. Halbwertseinwirkung und Reaktionswahrscheinlichkeit seien, in erster Näherung proportional. Wenn wir daraufhin den Zerfall des Kupferoxalats nach der vorgeschlagenen Hypothese betrachten, ist aufgrund thermodynamischer Überlegung das größere DTA-Signal verständlich, da die Reduktion des Kupfer(II) - oxids durch Kohlenmonoxid exotherm abläuft:

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2 \quad \Delta H = 125{,}9 \text{ kJ /Mol}$$

Für die EGA-Kurve ergeben sich quantitativ folgende Werte, die mit denen der entsprechenden Heizrate unter Helium verglichen werden:

	mMfl	MM	RI
Stickstoff:	67,40	46,46	179,5
Helium:	98,38	7,47	529,2

Dieser vorgeschlagene Mechanismus läßt sich leicht experimentell verifizieren: Man muß dazu nur Untersuchungen unter Helium mit großer Schichtdicke der Oxalat-Probe bzw. Stickstoff mit geringer Schichtdicke unter denselben Bedingungen durchführen.[3)] Da bei den verwendeten Probeträgern die Schichtdicke der Einwaage linear proportional ist, sei diese im folgenden angegeben. Im einzelnen ergibt sich:

Stickstoff		Helium	
Einwaage:	105,2 mg	Einwaage:	108,5 mg
Mfl, [cm^2/mMol] :	67,40	Mfl [cm^2/mMol] :	113,32
MM [Mol/K] :	46,46	MM [Mol/K] :	14,93
RI :	179,5	RI :	515,11
Einwaage:	25,2 mg	Einwaage:	25,6 mg
MFl :	61,33 cm^2/Millimol	Mfl :	98,3 cm^2
MM :	18,40 Mol/K	MM :	7,47 Mol/K
RI :	516,6	RI :	529,2

[3)] Solche Messungen sind in den Abb. 5 und 8 dargestellt.

Für das DTA-Signal ergeben sich folgende Werte:

Stickstoff		Helium	
Einwaage:	105,2 mg	Einwaage:	108,5 mg
Höhe [cm] :	7,4 cm	Höhe :	2,5 cm
Fläche [cm^2] :	4,0 cm^2	Fläche :	1,23 cm^2
Fläche/Millimol:	5,83 cm^2	Fläche/Millimol :	1,74 cm^2
Einwaage:	25,2 mg	Einwaage:	25,6 mg
Höhe :	1,4 cm	Höhe :	0,2 cm
Fläche :	0,83 cm^2	Fläche :	nicht auswertbar
Fläche/Millimol:	5,051	Fläche/Millimol :	-

Diese Ergebnisse scheinen nur auf den ersten Blick zusammenhanglos.

1) Da die angezeigten Flächen bei der EGA vom relativen Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten bedingt sind, ist ohne weiteres einsichtig, daß die Molflächen bei verschiedenen Trägergasen unterschiedlich groß sind.
2) Wie eingangs zitiert wurde, ist die Maximale Molgeschwindigkeit und damit auch der Reaktionsindex von dem Quotienten Peakhöhe/Peakfläche abhängig.

Für die Messung des EGA-Signals muß jedoch, wie schon erwähnt, der Detektorstrom mit Stickstoff als Trägergas aus apparativen Gründen verringert werden.

Eigene Versuche mit konstanten Argon-Volumina und Wasserstoff als Trägergas (hier ist die größte Variationsbreite des Detektorstroms möglich) haben bei sonst völlig konstanten Meßparametern ergeben, daß zwar sowohl die Peakhöhe als auch die Peakfläche mit steigendem Detektorstrom zunehmen, ihr Quotient jedoch nicht konstant ist:

Detektorstrom I_A [mA]	Peakhöhe [cm]	Peakfläche [cm^2]	Peakhöhe/ Peakfläche [1/cm]
120	2,25	3,7	0,6081
140	4,15	4,8	0,8645
160	7,10	5,7	1,2456
180	8,35	8,8	0.9489
200	8,90	10,1	0,8812

Man ersieht daraus deutlich, daß Maximale Mol-Rate und Reaktions-Index nur bei konstantem Detektorstrom direkt miteinander verglichen werden dürfen.

Wenn man ferner berücksichtigt, daß bei einem Wechsel des Trägergases die einzelnen Komponenten des Reaktionsgasgemisches durchaus unterschiedliche Beiträge liefern, z.B. wirken unter Helium Kohlendioxid und Wasserdampf beide signalvergrößernd, während unter Stickstoff die gleichen Komponenten so wirken, daß Kohlendioxid das Signal vergrößert, während es Wasserdampf verkleinert, wird klar, daß die MM und RI-Werte unter diesen Bedingungen nicht vom Betrag her miteinander zu vergleichen sind.

Jedoch ist der prinzipielle Einfluß der zunehmenden Schichtdicke der Kupferoxalatprobe in beiden Fällen gleich. Wenn man ermittelt, mit welchen Faktoren die einzelnen Beträge der Messwerte bei geringer Schichtdicke multipliziert werden müssen, um die der größeren zu erreichen, ergibt sich folgendes Bild:

Stickstoff			Helium		
Einwaage	x	4,175	Einwaage	x	4,238
Mfl	x	1,099	Mfl	x	1,152
MM	x	1,815	MM	x	1,998
RI	x	2,879	RI	x	1,027

Daraus ist klar ersichtlich, daß die Molflächen und die maximalen Molraten alle um etwa dasselbe Vielfache in gleicher Richtung abweichen. Für die Vergrößerung der Molflächen kann ein erhöhter Anteil an Kohlendioxid und/oder, bedingt durch den rascheren Reaktionsablauf, eine druckabhängige Komponente verantwortlich sein.

Die Signale der DTA müßten annähernd gleich sein. Da sie jedoch insgesamt sehr schwach sind, scheint sich hier der schnellere Temperaturausgleich zwischen Probe und Referenz, bedingt durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Heliums, besonders drastisch auszuwirken.

Verhalten sich etwa die Einwaagen wie 1 : 4,18, so verhalten sich unter Stickstoff die DTA-Flächen wie 1 : 4,82.

Damit ist die DTA-Fläche bei großer Schichtdicke um 15,4% größer als sie ohne oder bei unverändertem Anteil der Reduktion des Kupfer(II)-oxids durch Kohlenmonoxid wäre.

Der Vergleich der Auswaagen des festen Rückstands ergibt folgende Werte:

A) Für die Reaktion unter Stickstoff

Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Auswaage [% der Einwaage]	Auswaage [mg] berechnet für Cu	Auswaage [mg] berechnet für Cu_2O
105,2	45,3	43,06	43,6	49,1
25,2	11,6	46,03	10,6	11,9

B) Für die Reaktion unter Helium

108,5	46,1	42,49	44,9	50,6
25,6	11,9	46,48	10,4	11,8

Röntgenographisch ergeben sich anhand von Zählrohraufnahmen folgende Ergebnisse:

1) Die Aufnahmen der großen und der kleinen Auswaagen der festen Zersetzungsprodukte stimmen untereinander bis auf geringfügige Intensitätsunterschiede jeweils überein.
2) In den Aufnahmen der großen Auswaagen findet man nur Reflexe von elementarem Kupfer und Kupfer(I)-oxid, in denen der kleinen zusätzliche Reflexe von Kupfer(II)-oxid.

Aufgrund der Summe der Ergebnisse ist es berechtigt anzunehmen, daß Kupferoxalat in Kupfer(II)-oxid, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zerfällt, wobei letzteres je nach den experimentellen Gegebenheiten das Kupfer(II)-oxid mehr oder weniger stark reduziert:

$$CuC_2O_4 + 0{,}1H_2O \longrightarrow CuO + CO + CO_2 + 0{,}1H_2O$$
$$2\,CuO + CO \longrightarrow Cu_2O + CO_2$$
$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$$

Berücksichtigt man hierzu die Ergebnisse von David /5/, so muß man annehmen, daß die Reduktion des CuO stets über die Zwischenstufe des Cu_2O verläuft, so daß die Folgereaktion durch folgende Formulierung korrekter wiedergegeben wird:

$$2\,CuO + CO \longrightarrow Cu_2O + CO_2$$
$$Cu_2O + CO \longrightarrow 2\,Cu + CO_2$$

Der direkte Weg des Oxalatzerfalls, der durch

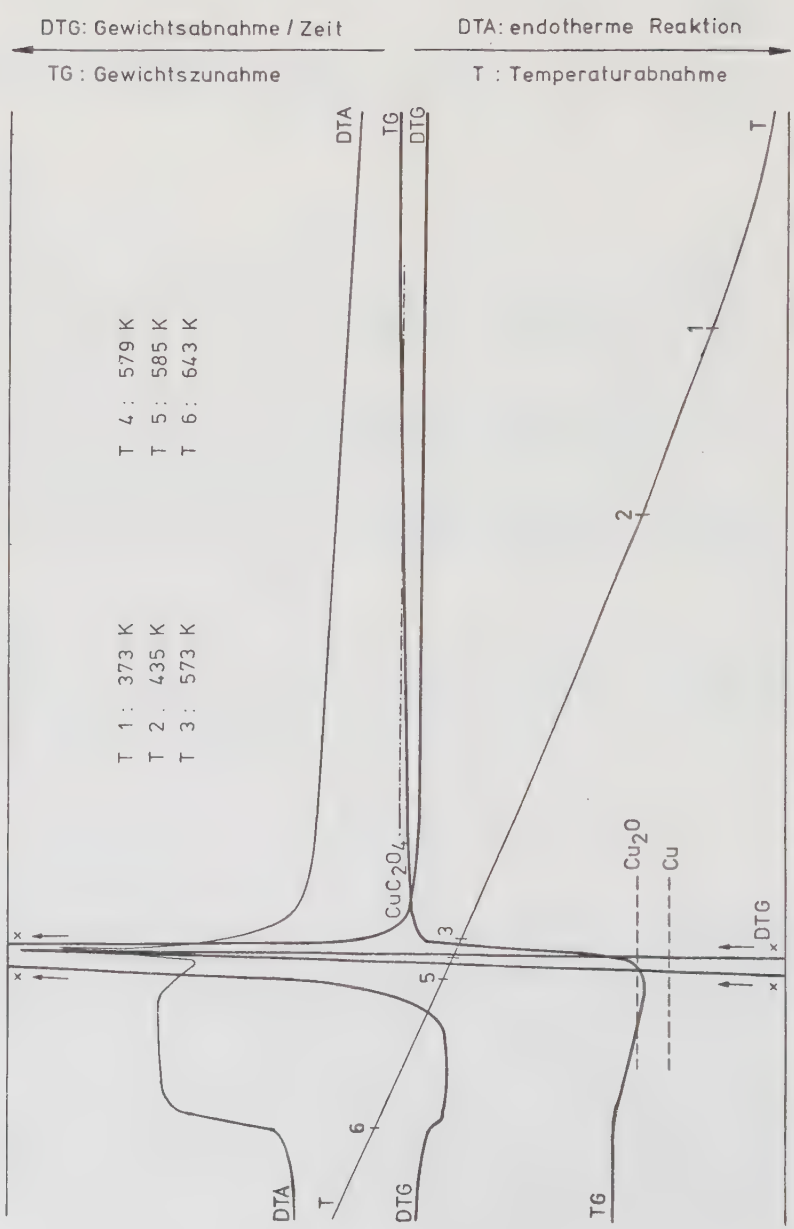
$$Cu\,C_2\,O_4 \longrightarrow Cu + 2\,CO_2$$

wiedergegeben und von einzelnen Autoren in Erwägung gezogen wird /8/, /9/, scheint nach den hier erzielten Ergebnissen auszuschließen zu sein.
Gleichzeitig wird auch erklärbar, daß diese Autoren durch zufällige Gegebenheiten aller experimentellen Voraussetzungen ausschließlich Kupfer als festen Reaktionsrückstand finden.

Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Thermische Zersetzung von Kupferoxalat wurde auf einer Thermowaage verfolgt, die neben der Gewichtskurve (TG) auch deren erste Ableitung nach der Zeit (DTG) und die DTA-Kurve registrierte. Die Reaktion wurde unter strömender Luft sowie unter strömendem Helium durchgeführt. Die Proben wurden in Platintiegel eingewogen, die bei Verwendung von Luft als Ofen-Atmosphäre mit einem gelochten Deckel versehen wurden, um die Diffusion der Reaktionsgase von der Probe weg in den Ofen-Raum zu verlangsamen. Der feste Rückstand der Proben nach der Zersetzung wurden röntgenographisch untersucht (Zählrohrdiffraktometer).

Abb.9 Thermischer Zerfall von Kupferoxalat an der Luft



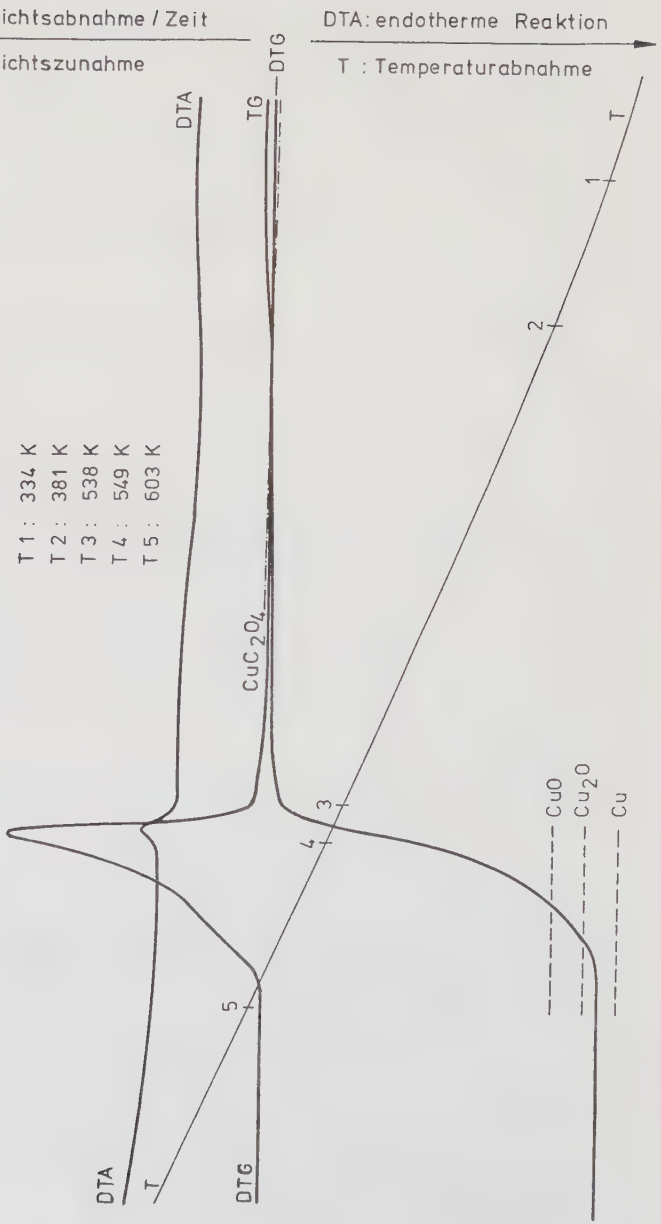
2.1.2.2 TG - DTG - DTA - Untersuchungen
unter Luft (Abb. 9)

Der Gewichtsverlust beginnt sehr langsam bei ca. 373 K. Das Niveau von wasserfreiem Kupferoxalat wird bei $\sim$ 430 K erreicht. Fast unmerklich beschleunigt sich die Gewichtsabnahme, und wird ab $\sim$ 570 K plötzlich sehr groß. Bei 579 K erreicht die TG-Kurve einen Wendepunkt und die DTG-Kurve ihr Maximum: Die Zerfallsrate ist am höchsten. Bei 586 K erreicht die TG-Kurve ihr Minimum. Ihr Niveau liegt nun zwischen dem des Kupfer(I)-oxids und dem des elementaren Kupfers. Nun folgt bis 633 K ein mäßiger Gewichtsanstieg, bis die TG-Kurve das Niveau von Kupfer (II)-oxid erreicht hat.
Das Endgewicht liegt um 0,19% über dem theoretischen Wert, berechnet für Kupfer(II)-oxid; die Brutto-Reaktionsgleichung kann also geschrieben werden:

$$CuC_2O_4 + 0{,}1H_2O \xrightarrow{\text{Luft}} CuO + 2\,CO_2 + 0{,}1H_2O$$

Die DTA-Kurve zeigt ab ca 555 K einen deutlichen exothermen Effekt, der von einem scharfen exothermen Peak überlagert ist, der analog zur DTG-Kurve bei 579 K (= 306°C) ein Maximum zeigt. Im Bereich der Gewichtszunahme, also zwischen 568 K und 633 K zeigt sie ein exothermes Plateau. Kurz vor Erreichen des Endgewichts sinkt sie sehr schnell ab und erreicht bei ca. 643 K ihr neues Null-Niveau. (Die alte Null-Linie wird nicht wieder erreicht, da die Wärmekapazität der Probe vor und nach der Reaktion verschieden ist).
Das Reaktionsprodukt besteht aus einem matt-schwarzen, feinen Pulver und kann durch Vergleich von Zählrohraufnahmen von käuflichem Kupfer(II)-oxid mühelos als solches identifiziert werden.
Um eine gute Übersichtlichkeit der TG-Diagramme zu gewährleisten, wurde die Darstellung gewählt, bei der, ausgehend von einem definierten Anfangsprodukt, (hypothetische) Zwischen- und Endstufen als waagrechte Linien in verschiedener Höhe, entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung, eingetragen werden.
Die Verwendung eines gelochten Deckels über dem Proben-Tiegel verschiebt die Maxima und Minima der gemessenen Kurven zu höheren Temperaturen, ermöglicht in manchen Fällen jedoch eine sauberere Trennung der Stufen /7/. Darüberhinaus verlangsamt er etwas den Zerfall (durch ein geringeres momentanes Sauerstoffangebot am Ort der Probe) und verhindert das Ausschleudern der Probensubstanz aus dem Tiegel.

Abb. 10
Thermischer Zerfall von Kupferoxalat im Heliumstrom

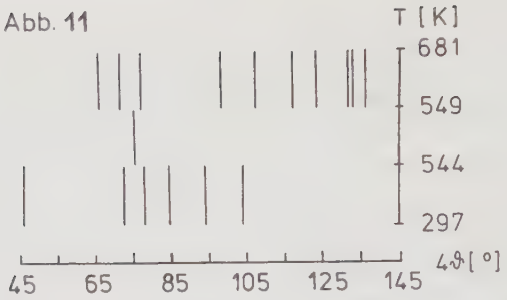


Unter Helium (Abb. 10)
Ab ∿ 334 K kann eine langsame Gewichtsverminderung der Probe beobachtet werden. Bei 381 K erreicht die TG-Kurve das Niveau wasserfreien Kupferoxalats. Bei 538 K knickt sie scharf ab und erreicht einen Wendepunkt bei 549 K. Bei ca. 603 K erreicht die TG Kurve ihren Tiefststand.
Die DTG-Kurve erreicht bei 548 K ihr Maximum und zeigt damit die höchste Reaktionsrate an. Da die Höhe der DTG-Kurve direkt ein Maß der Zerfallsrate ist /39/, kann man (nach Berücksichtigung der verschiedenen Meßbereiche) aussagen, daß die maximale Zerfallsrate nur 0,435 mal so groß ist, wie bei der vorhin beschriebenen Reaktion.
Gleichzeitig mit der DTG-Kurve erreicht die DTA-Kurve ihr Maximum. Ihre Höhe ist jedoch diesmal (ebenfalls nach Berücksichtigung des geänderten Meßbereichs) siebzehnmal kleiner. Immerhin ist eine exotherme Reaktion deutlich erkennbar.
Während in Gegenwart von Sauerstoff das Temperaturintervall des hauptsächlichen Reaktionsgeschehens nur 13 K beträgt, steigt es unter Helium auf das fünffache, nämlich auf 65 K an.
Das Maximum der Umsatzrate liegt in Gegenwart von Sauerstoff fast exakt in der Mitte zwischen Beginn und Ende der Zersetzung, während es unter Helium beim zweiten Dreizehntel liegt.
Das Minimum der TG-Kurve liegt unter Helium fast exakt in der Mitte zwischen dem Niveau für Kupfer und Kupfer(I)-oxid.
Im festen Rückstand kann röntgenographisch elementares Kupfer und Kupfer(I)-oxid nachgewiesen werden.

2.1.2.3 Untersuchung des Kupferoxalatzerfalls mittels Heizguinier-Aufnahmen.

Um den Reaktionsfortschritt kontinuierlich röntgenographisch zu verfolgen, wurde das Kupferoxalat unter Argon in einer Guinier-Röntgenkamera mit heizbarem Probenträger und transportablem Film gebracht. Die verschiedenen Reflexsysteme wurden mit Guinier-Aufnahmen von bekannten, reinen Substanzen (elementares Kupfer, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid), die in einer isodiametrischen Kamera angefertigt wurden, durch Vergleich identifiziert.
Der Film zeigt zunächst die Reflexe des Kupferoxalats.
Bei 544 K brechen diese Reflexe abrupt ab, nur ein neuer Reflex taucht bei $4\vartheta = 74{,}22^{o}$ auf.
Ab 550 K treten 10 neue Reflexe in Erscheinung, die sich alle dem Kupfer(II)-oxid zuordnen lassen.

Abb. 11



Heiz-Guinier-Aufnahme der Thermischen Zersetzung von Kupferoxalat + 0,1 Wasser in Argon.

Nun werden in diese Guinier-Kamera Proben sehr geringer Schichtdicke eingebracht, so daß das erhaltene Ergebnis sehr gut mit den bei den EGA/DTA-Aufnahmen gewonnenen Erkenntnissen zu erklären ist. Leider ist dieser Beweis jedoch nicht schlüssig, da eine später gemachte Probeaufnahme mit reinem Kupferpulver unter denselben Bedingungen neben den Linien des Kupfers auch die Reflexe von Kupfer(I)-oxid zeigte, das Schutzgas also nicht völlig frei von Sauerstoff war.
Immerhin kann man sagen, daß das Kupferoxalat bis zu seinem Zerfall keine Phasenumwandlung durchmacht und daß unter den gegebenen Bedingungen keine röntgenographisch identifizierbaren Zwischenprodukte auftreten.

2.1.3 Zusammenfassung der vorstehenden Ergebnisse.

Röntgenographische Ergebnisse und magnetisches Verhalten des Kupferoxalats wurden beschrieben.
Aus dem UV-Reflexionsspektrum wurde der 10 Dq-Wert berechnet.
Die Infrarot- und Ramanspektren wurden beschrieben und, soweit möglich, gedeutet.
Von den von Schmittler et al. /1/ vorgeschlagenen zwei röntgenographisch gleichberechtigten Strukturen konnte aufgrund spektroskopischer Untersuchungen eine ausgeschlossen werden.
Der thermische Zerfall wurde mit drei verschiedenen Verfahren unter unterschiedlichen Bedingungen verfolgt.

Die Entwässerung des Kupferoxalats geschieht langsam und kontinuierlich, wobei bei progressiver Temperaturführung keine Grenze zum beginnenden Zerfall zu erkennen ist. David /5/ behauptete, es sei unmöglich, ein völlig wasserfreies Kupferoxalat darzustellen. Indes haben Schmittler et al./1/ berichtet, daß eine vollständige Entwässerung im Wasserstoffstrom bei 508 K möglich sei. Dies scheint von der Art der Wassereinlagerung her prinzipiell möglich.
Es wurde nachgewiesen, daß der Zerfall des Kupfer(II)-oxalats über Kupfer(II)-oxid führt, das dann je nach den experimentellen Gegebenheiten mehr oder weniger vollständig zu Kupfer(I)-oxid und Kupfer reduziert wird.

2.2 α-Kupferdiamminoxalat

2.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung des α - Kupferdiamminoxalats nach Gmelin /13/ bietet mehrere Schwierigkeiten. Es wurde dshalb ein eigenes Verfahren ausgearbeitet, das diese umgeht.
Die Analyse stimmt in allen Werten um besser als 0,15% mit den theoretischen Werten überein. Ausführlichere Angaben folgen im experimentellen Teil.
Das nach der eigenen Darstellungsmethode erhaltene Produkt zeigt bei Zählrohraufnahmen 56 Reflexe, die mit den von Garay und Lundgren /14/,/15/ angegebenen kristallographischen Daten (orthorhombisch; a_0 = 0,6421 nm, b_0 = 0,7241 nm, c_0 = 1,1477 nm) vollständig indizierbar sind.
Garay und Lundgren ermittelten die genaue Struktur des α-Kupferdiamminoxalats anhand von Weissenberg-Aufnahmen nach der Patterson-Synthese aus 372 Reflexen. Die Atomlagen konnten durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem R-Faktor von 0,105 verfeinert werden. Das Kupfer(II)-Ion ist nahezu oktaedrisch koordiniert: In der Ebene von zwei NH_3-Molekülen im Abstand von 0,193 nm bzw. von zwei Sauerstoff-Atomen im Abstand von 0,202 und 0,205 nm.
Die nächsten beiden Sauerstoff-Atome finden sich ober- und unterhalb in 0,233 bzw. 0,248 nm Entfernung.
Die annähernd ebenen Oxalat-Ionen treten als Bindeglied zwischen den Kupfer-Polyedern auf, so entstehen eindimensionale Ketten, die untereinander nur durch Wasserstoff-Brücken verbunden sind.

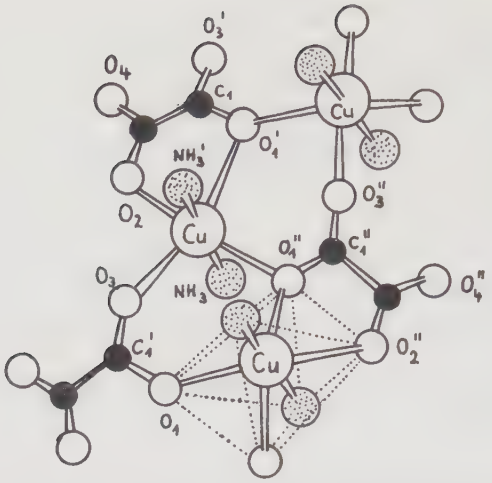


Abb. 12:
Kristallstruktur von
α - Kupferdiamminoxalat
nach Garay und Lundgreen.
(Willkürliche Ionenradien!)

Die Bindungsabstände und -winkel können den folgenden Tabellen entnommen werden:

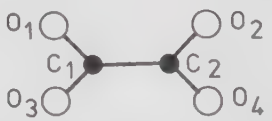
Abstände (Å) mit Standard-Abweichung in Klammern ($\times 10^3$)

Atome	Betrag	Atome	Betrag
	Abstände im Kupfer (II)-Polyeder		
$Cu-O_1$	2.01 (1)	O_1-N_1	2.57 (4)
$Cu-O_1$	2.33 (2)	O_1-N_1	3.16 (3)
$Cu-O_2$	2.05 (1)	O_1-N_2	3.01 (3)
$Cu-O_3$	2.47 (1)	O_1-N_2	3.07 (3)
$Cu-N_1$	1.92 (4)	O_2-O_3	3.08 (2)
$Cu-N_2$	1.99 (3)	O_2-N_1	2.82 (3)
O_1-O_1	3.56 (1)	O_2-N_2	2.85 (3)
O_1-O_2	2.71 (2)	O_3-N_1	2.98 (4)
O_1-O_3	2.24 (2)	O_3-N_2	3.18 (4)
O_1-O_3	3.14 (2)	N_1-N_2	3.37 (5)
	Abstände im Oxalation		
C_1-O_3	1.28 (3)	C_2-O_4	1.29 (2)
C_1-O_1	1.30 (2)	C_2-O_2	1.33 (3)

Atome	Betrag	Atome	Betrag
	Intermolekulare Entfernungen		
O_1-O_4	3.36 (3)	O_3''-N_2'	3.18 (4)
O_1-O_4	3.53 (1)	O_4-N_1'	2.82 (3)
O_2''-N_1''	3.16 (3)	O_4''-N_1''	3.26 (3)
O_2'-N_2'	3.00 (2)	O_4-N_2'	3.31 (2)
O_3-N_2''	3.46 (4)	O_4''-N_2''	3.16 (3)
O_3''-N_2''	3.12 (3)		
	Winkel im Kupfer (II)-Oktaeder		
O_1-Cu-O_1'	110(0.5)	O_2-Cu-N_1	90.4 (0.9)
O_1-Cu-O_2	170.1(0.8)	O_2-Cu-N_2	90.0 (0.7)
O_1-Cu-O_3	88.2(0.7)	O_2-Cu-N_1	84.3 (1.2)
O_1-Cu-N_1	81.5(1.1)	O_3-Cu-N_2	90.0 (1.2)
O_1-Cu-N_2	97.5(1.0	N_1-Cu-N_2	174.2 (1.0)
O_1'-Cu-O_2	76.2(0.6)	Cu-O_1'-Cu	122.2 (0.7)
O_1-Cu-O_3	161.6(0.6)	Cu-O_1-C_1'	126.9 (1.8)
O_1-Cu-N_1	95.5(1.0)	Cu-O_1'-C_1	109.5 (1.5)
O_1'-Cu-N_2	90.2(1.0)	Cu'-O_3'-C_1'	150.6 (1.6)
O_2-Cu-O_3	85.4(0.6)	Cu-O_2-C_2	116.6 (1.3)
	Winkel im Oxalation		
O_1'-C_1-O_3'	120.3(2.3)	O_4-C_2'-O_2'''	121.4 (2.2)
O_1'-C_1-C_2	116.5(2.4)	O_2-C_2-C_1	119.0 (1.8)
O_3-C_1-C_2	120.1(2.2)	O_4-C_2'-C_1	118.4 (2.5)
	Intermolekulare Winkel		
Cu-O_1-O_4'''	106.0(1.0)	C_2'-O_4-N_2'	120.6 (2.1)
Cu-O_1-O_4	149.7(0.9)	C_2-O_4''-N_2''	104.5 (1.9)
Cu-O_1'-O_4	95.7(0.9)	Cu''-N_1''-O_2''	129.7 (1.2)
Cu'-O_2''-N_1''	108.3(0.8)	Cu''-N_1''-O_3''	113.4 (1.2)
Cu''-O_2'-N_2'	108.1(0.7)	Cu'-N_1'-O_4'	124.9 (1.4)
C_1'-O_3''-N_1''	113.2(2.3)	Cu'-N_1-O_4'	108.3 (1.1)
C_1'-O_3''-N_2''	111.8(2.3)	Cu'-N_2'-O_2'	119.6 (1.0)
C_1'-O_3''-N_2'	132.7(2.3)	Cu''-N_2''-O_3''	126.9 (1.1)
C_1''-O_4-N_2'	120.6(2.1)	Cu'-N_2'-O_4	119.7 (0.8)
C_2-O_4''-N_2''	104.5(1.9)	Cu''-N_2''-O_4''	129.4 (1.1)

Nomenklatur der Atome wie in Abb. 12

Das Koordinationspolyeder besteht aus einer unsymmetrisch verzerrten tetragonalen Bipyramide, die in Richtung ihrer längsten Achse gestreckt ist. Dieser Koordinationstyp tritt bei Kupfer(II)-Komplexen häufig auf. Die Verzerrung kann auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen sein: danach suchen sich nichtlineare Moleküle mit entartetem Grundzustand so zu verzerren, daß die Entartung aufgehoben wird. Dies bedeutet einen Übergang zu niedriger Symmetrie also auch zu niedrigerer Energie, im vorliegenden Fall von $O_h \longrightarrow D_{4h}$.
Die Bindungen zwischen Kupfer und Stickstoff sind kürzer wie die zu den vier Sauerstoff-Atomen. Ein Oxalat-Ion koordiniert drei verschiedene Kupfer-Atome. Die Sauerstoff-Atome der Oxalat-Ionen sind vom kristallchemischen Standpunkt aus betrachtet nicht äquivalent.
Wenn wir die Sauerstoff-Atome des Oxalat-Ions wie in Bild 12 von eins bis vier durchnumerieren, bildet O_1 eine kurze Bindung (0,017 nm) zu einem Kupfer-Ion, sein Abstand vom nächsten Kupfer(II)-Ion beträgt 0,233 nm. So kann ihm eine verbrückende Funktion zugeschrieben werden. Die Struktur des α Kupferdiamminoxalats weist dadurch in der Gleitspiegelebene α .....O_1-Cu-O_1... Ketten auf. Das O2-Atom bildet eine kurze chemische Bindung zu einem benachbarten Kupfer-Atom aus (0,2052 nm) und koordiniert gleichzeitig durch Wasserstoffbrücken (3,009 nm) ein Ammoniak-Molekül.
Das dritte Sauerstoff-Atom bildet zu einem dritten Kupfer-Atom eine schwache Bindung von 0,2478 nm Länge aus.
Das vierte Sauerstoff-Atom schließlich steht mit keinem Kupfer-Atom in Verbindung. Sein Abstand beträgt 0,2821 nm zum nächstgelegenen Ammoniak-Molekül und 0,3161 nm zum übernächsten.
Die verschiedenen Funktionen der Sauerstoff-Atome im Oxalat-Ion beeinflussen die Atomabstände in diesem Ion selbst nicht wesentlich. Die große Koordinationszahl des Oxalat-Ions könnte eine Erklärung dafür sein, daß das Ion nicht exakt eben gebaut ist:



Denkt man sich das abgebildete Oxalat-Ion in der Zeichenebene, so weichen C1 um 0,0079 nm, C2 um 0,0056 nm, O2 um 0,0067 nm, O3 um 0,0104 nm und O4 um 0,0087 nm unter die Zeichenebene ab, während sich O1 um 0,0061 nm darüber erhebt.

α - Kupferdiamminoxalat besteht also aus unendlichen eindimensionalen Ketten parallel zur x-Achse, die abwechselnd durch Wasserstoffbrücken zwischen den O_2 und O_4-Atomen und H-Atomen der Ammoniak-Moleküle zusammengehalten werden .

Magnetisches Verhalten von α- Kupferdiamminoxalat.

Garay und Lundgren vermuten aufgrund der ...O_1 - Cu - O_1... Ketten beim α - Kupferdiamminoxalat Antiferromagnetismus /15/. Die experimentelle Überprüfung ergab jedoch ein eindeutig paramagnetisches Verhalten. Dieser widersprechende Befund ist jedoch leicht zu erklären: während beim Kupferoxalat d-Orbitale des Kupfers durch den Zusammenhalt der Schichten über p-Orbitale der Anionen annähernd linear verbunden sind (Cu-O ($\sim 180^o$) - Cu), beträgt dieser Winkel beim Kupferdiamminoxalat 110^o, so daß kein Antiferromagnetismus durch Superaustausch zu erwarten ist. Die zweite Möglichkeit einer direkten Kupfer-Kupfer-Wechselwirkung ist ebenfalls nicht gegeben. Zwar ist es zweifellos möglich, Geraden zu finden, auf denen die Kupferionen linear angeordnet sind, jedoch ist in diesen Fällen der Kupfer-Kupfer-Abstand zu groß.

Die Auswertung der magnetischen Messung ergibt für den gesamten Temperaturbereich zwischen 93 und 323 K paramagnetisches Verhalten. Bei 293 K beträgt μ_{eff} 1,926 B.M.

UV-Reflexionsspektrum von α - Kupferdiamminoxalat

Im Reflexionsspektrum des Kupferdiamminoxalates findet man 3 Banden:

B I :	=	804 nm , $1/\lambda$	=	12440 cm^{-1}
B II :	=	638 nm, $1/\lambda$	=	15670 cm^{-1}
B III :	=	243,5 nm, $1/\lambda$	=	41070 cm^{-1}

BIII läßt sich dem Oxalat-Ion zuordnen /36/.

Durch die Verzerrung vom Oktaeder zum tetragonalbipyramidalen Koordinationspolyeder ändert sich die Symmetrie und es sind zwei Elektronenübergänge zu erwarten:

Ein Obergang geringerer Energie von $^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$ (B I) und ein energiereicherer von $^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ (B II), gemäß der Aufspaltung des ^2E_g und $^2T_{2g}$ - Terms:

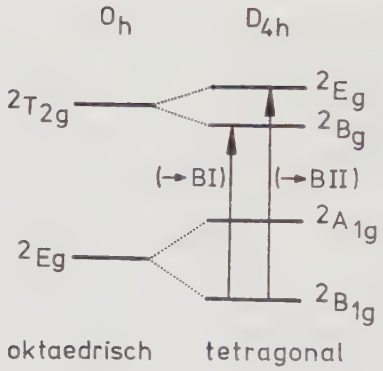


Abb. 13 Elektronenübergänge in α - Kupferdiamminoxalat nach Tomlinson et al. /24/.

Aus der Magnetmessung läßt sich die dadurch eintretende Spin-Bahnkopplung wie folgt berechnen /37/:

$$G_{eff} = 1 - 2 \frac{\lambda}{10\,Dq}$$

(λ ist in diesem Fall der Spin-Bahnkopplungsparameter und wird mit -830 cm^{-1} angegeben). Dieser Wert ist mit μ_{eff} durch die Formel

$$\mu_{eff} = \sqrt{4s\,(s+1)} \cdot \left(1 - 2 \frac{\lambda}{10\,Dq}\right)$$

korreliert. Da S, λ und μ_{eff} bekannt sind, ist es sinnvoll, die Formel nach 10 D_q umzuordnen:

$$10\,D_q = - \frac{2\,\lambda}{\frac{\mu_{eff}}{\sqrt{4s\,(s+1)}} - 1}$$

$$10\,Dq = - \frac{2 \cdot -830}{\frac{1{,}926}{3} - 1} = 14824{,}5.$$

Dieser Wert liegt etwas über dem Mittelwert, der durch das arithmetische Mittel von B I und B II gebildet werden kann und 14055 cm^{-1} beträgt. Jedoch ist aus der Intensität der Banden ohnehin eine Verschiebung in diese Richtung zu erwarten. Der größere 10 Dq-Wert, verglichen mit Kupferoxalat, ist auch aus spektrochemischen Reihen zu erwarten.

Infrarot- und Ramanspektren von α - Kupferdiamminoxalat

Hier gelten im Prinzip die schon beim Kupferoxalat gemachten Ausführungen. Durch das intensive Auftreten von N-H-Schwingungen, die sich zum Teil mit den C-O und C-C-Schwingungen überlagern und die hohe Asymmetrie im Kristallaufbau gestaltet sich jedoch die Zuordnung schwieriger.

Neun Schwingungen, die auf die Einführung des Ammoniak als Ligand zurückgehen /37/ konnten mit einiger Sicherheit identifiziert werden. Davon liegen drei im Bereich des Ramanspektrums, von denen die beiden stärkeren dort auch wieder gefunden wurden.

Alle fünf IR-aktiven Oxalatschwingungen wurden gefunden, außerdem zwei Raman-aktive, die dort ebenfalls auftreten. Demzufolge ist die D_2h-Symmetrie des Oxalations auch hier gestört wie im Fall des Kupferoxalats, jedoch insgesamt weniger stark.

Weitergehendere Aussagen erscheinen wegen der Kompliziertheit des Spektrums nicht möglich.

2.2.2 Der themische Zerfall von α - Kupferdiamminoxalat

Langenfelderova beschreibt 1973 den thermischen Zerfall von α - Kupferdiamminoxalat /16/. Sie gibt dafür folgende Reaktionsgleichungen an:

(1) $Cu(NH_3)_2 C_2O_4 \longrightarrow Cu(NH_3) C_2O_4 + NH_3$

(2) $Cu(NH_3) C_2O_4 \longrightarrow CuO + CO_2 + CO + NH_3$

und, als Sekundär-Reaktion

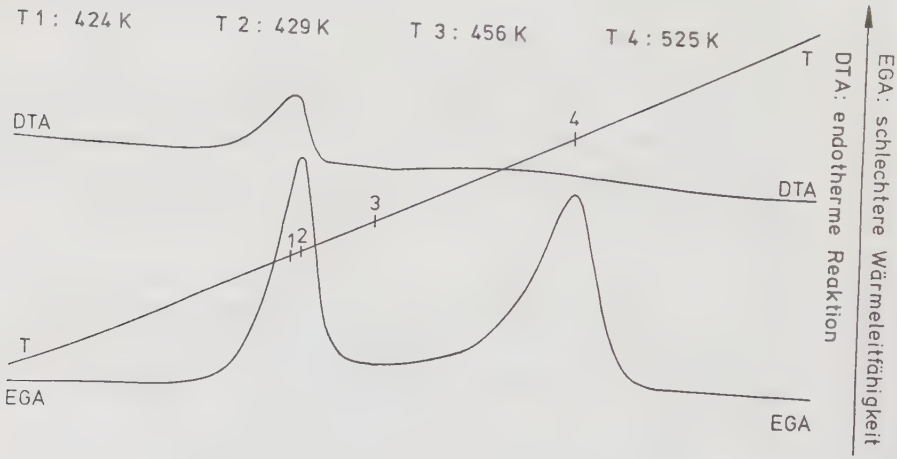
(3) $CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$

Die Reaktionen (1) und (2) laufen endotherm ab. Die Folgereaktion (3) ist exotherm, $\Delta H = 125{,}9$ kJ/Mol. Ihr Anteil am Reaktionsgeschehen wird nicht näher spezifiziert.

Die Bildung von Kupfermonamminoxalat wird, ohne nähere Angaben, aus analytischen Untersuchungen hergeleitet; seine Formulierung aus IR-spektroskopischen Untersuchungen durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des Ausgangsprodukts.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Reaktion erstmals mit Gasdetektionsanalyse, Heizguinier-Aufnahmen und temperaturabhängiger Massenspektroskopie verfolgt. TG- und DTG-Untersuchungen werden wesentlich ausführlicher dargestellt und erläutert.

Abb. 14 Thermischer Zerfall von α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ im Heliumstrom



2.2.2.1 EGA- DTA-Untersuchungen

Im Heliumstrom

Die EGA-Linie hebt sich sehr langsam, aber stetig vom Null-Niveau ab, so daß der Beginn der Zersetzung bei etwa 340 K anzusetzen ist. Bei 400 K wird der Zerfall lebhaft. Die DTA-Kurve erreicht bei 424 K ihr Maximum. Das Maximum der EGA-Kurve liegt, bedingt durch die Laufzeit des Trägergases vom Ofen zur WLZ, etwas höher bei 419 K.

Danach fällt die EGA-Kurve ziemlich steil ab und erreicht bei 456 K ein Mi-

nimum, das jedoch deutlich vom Nullniveau entfernt ist. Es folgt ein immer steiler werdender Anstieg. Bei 626 K erreicht die EGA-Kurve ihr zweites Maximum. Ein simultaner DTA-Effekt ist nicht zu beobachten. Nun folgt ein rasches Absinken der EGA-Kurve, dem sich ein langsamer Auslauf anschließt. Bei 579 K wird das Null-Niveau wieder erreicht. Die Flächen unter den Peaks verhalten sich wie 1 : 1,6, die Temperaturen sind auf $\pm$ 3 K reproduzierbar; die Form der Kurven ändert sich nicht.

Dieses Ergebnis ist etwas unerwartet:
Betrachtet man nämlich die von Langenfelderova angegebenen Reaktionsgleichungen, so müßten sich, analog zum Molverhältnis der entstehenden Gase, die Flächen wie 1 : 3 verhalten, wobei noch nicht berücksichtigt ist, daß die relative Wärmeleitfähigkeit von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid schlechter ist als die des Ammoniaks, was das Verhältnis noch mehr vergrößern müßte. Ein Eingreifen der Sekundärreaktion /3/ ändert am Verhältnis der Molzahlen nichts, würde jedoch durch die noch schlechtere Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im Vergleich zum Monoxid die zweite Teilfläche noch weiter vergrößern. Nun muß aus der Tatsache, daß die EGA-Kurve zwischen beiden Maxima die Null-Linie nicht erreicht, geschlossen werden, daß die zweite Teilreaktion einsetzt, bevor die erste vollständig abgelaufen ist.
Für die Molflächen, die maximale Molraten und den Reaktionsindex ergeben sich folgende Werte:

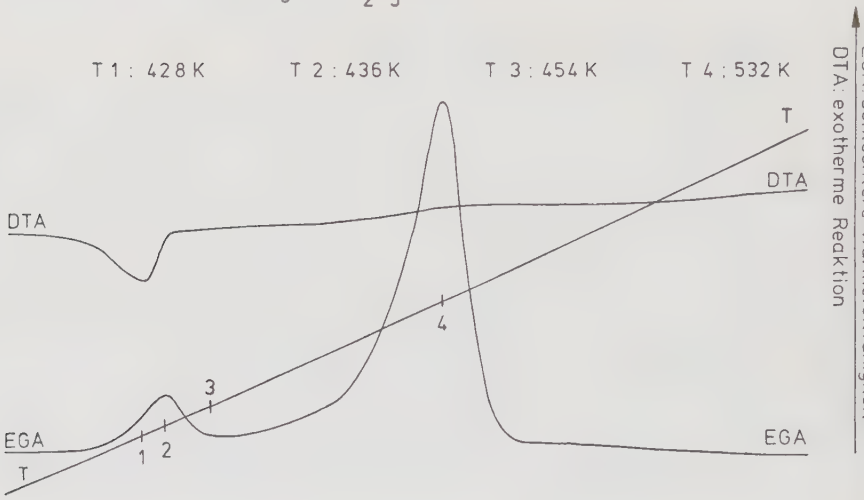
1. Stufe

Einwaage [mg]	mMfl [cm^2]	MM [Mol/K]	T_{max}	RI
6,0	74,07	8,7	424	429,0
18,6	73,93	9,67	423	455,9

2. Stufe

Einwaage	mMfl	MM	T_{max}	RI
6,0	116,58	5,85	525	525,0
18,6	116,10	5,32	528	429,0

Abb. 15 Thermischer Zerfall von α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ im Heliumstrom
Messung mit P_2O_5-Filter



Partielle EGA-Untersuchungen des Reaktionsablaufs

Um den Reaktionsablauf zu überprüfen, wurden die Erkenntnisse einer früheren Arbeit über den Einsatz selektiver Absorptionsfilter bei der Gasdetektionsanalyse verwertet /2/: in den Trägergasstrom wurde zwischen Ofenausgang und Eingang der Meßhälfte der WLZ ein Filter geschaltet, das Ammoniak quantitativ absorbiert, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid jedoch ungehindert durchläßt. Der Aufbau des Filters wurde in der genannten Arbeit detailliert beschrieben. Das Absorptionsmaterial bestand aus einer 100 mm langen und 18 mm breiten Säule aus einem Gemisch von Phosphorpentoxid und Bims. Die Wirksamkeit des

Filters wurde durch Einspülen von Ammoniak in den Trägergasstrom experimentell überprüft.
Die Geräte-Einstellung wurde gegenüber den vorherigen Messungen nicht verändert, lediglich die Einwaagen wurden erhöht, um trotz des nun fehlenden Ammoniak-Anteils im Registrierteil der WLZ genügend große Signale zu erhalten.
Abb. 15 zeigt eine typische Messung: die EGA-Linie hebt nun erst bei 383 K vom Null-Niveau ab. Bei praktisch gleicher Termperatur wird der Zerfall lebhaft. Die DTA-Kurve eilt wiederum der EGA-Kurve voraus und erreicht bei 428 K ihr Maximum.
Die EGA-Kurve erreicht das Maximum bei 436 K. Insgesamt ist der erste Peak also leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Sein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß er nun drastisch verkleinert ist. Das Minimum wird bei 454 K erreicht, das zweite Maximum bei 532 K. Danach fällt die EGA-Kurve sehr steil ab, läuft jedoch langsamer aus als im vorangehenden Fall und erreicht die Null-Linie erst bei 613 K.
Die Flächen unter den Peaks verhalten sich wie 1 : 9,2, die Temperaturen sind auf $\pm$ 4,5 K reproduzierbar; die Form der Kurven ändert sich nicht.

Daraus ist zu schließen, daß der Zerfall der Verbindung mit einer langsamen Abspaltung von Ammoniak, noch bei Termperaturen deutlich unterhalb 373 K beginnt. Bei 383 K ist die Kristallstruktur so stark gestört, daß gut 11% des Oxalats beginnt, zu Kupfer(II)-oxid und Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid zu zerfallen. Die Temperatur der maximalen Zerfallsrate ist mit der maximalen ersten Ammoniak-Abgabe praktisch identisch. Nun durchläuft die Zersetzung bei 454 K ein Minimum. Bei 497 K erreicht die EGA-Kurve jedoch bereits wieder die Höhe des ersten Maximums: die Zerfallsraten sind gleich groß. Danach folgt ein rascher Anstieg. Schließlich wird bei 532 K das zweite Maximum erreicht, die Zerfallsrate des nach Reaktionsteil eins zurückgebliebenen Oxalats ist am größten.

Die charakteristischen Größen, die aus der EGA gewonnen werden können, sind nachstehend aufgeführt:

1. Stufe

Einwaage [mg]	mMfl	MM [Mol/K]	T_{max}	RI
7,6	9,803	6,720	436	436,2
13,5	10,981	8,716	433	428,0

2. Stufe

Einwaage [mg]	mMfl	MM [Mol/K]	T_{max}	RI
7,6	95,154	6,725	532	532,14
13,5	94,714	6,511	534	532,10

ges - $Mfl_{7,6\ mg}$ = 105,317 ges - $Mfl_{13,5\ mg}$ = 105,695

ges. - $\overline{Mfl}$ = 105,506

Vergleich der Messungen mit und ohne Filter:

	ohne Filter	mit Filter
1. Stufe		
	$\overline{MM}$ = 9,195	$\overline{MM}$ = 7,718
	$\overline{RI}$ = 442,5	$\overline{RI}$ = 434,3
	$\overline{Mfl}$ = 73,999	$\overline{Mfl}$ = 10,392 = 14%
2. Stufe		
	$\overline{MM}$ = 5,582	$\overline{MM}$ = 6,618
	$\overline{RI}$ = 526,5	$\overline{RI}$ = 533
	$\overline{Mfl}$ = 116,340	$\overline{Mfl}$ = 94,934 = 81,6%

ohne Filter: ges. - $\overline{Mfl}$ 190,340

mit Filter: ges. - $\overline{Mfl}$ 105,506 = 55 %

Der Ammoniak-Anteil an der Gesamtfläche beträgt also 55,4%.
In der ersten Stufe macht sein Anteil an deren Gesamtfläche 86,0% aus, in der zweiten 22,5%.
Der absolute Beitrag des Ammoniaks beträgt (in cm^2/Millimol) 74,0 in der ersten Stufe und 21,40 in der zweiten. Dies bedeutet bei 2 Millimol Ammoniak pro Millimol eingesetztem α - Kupferdiamminoxid, daß ~ 1,48 mM NH_3 bei der ersten Zerfallsstufe abgegeben werden, 0,52 mM NH_3 in der zweiten.

Der absolute Beitrag der aus dem Oxalatzerfall stammenden Gase beträgt 10,4 bzw. 94,9 cm^2/mM $C_2O_4^{2-}$. Dies legt nahe, daß ca. 11% der Oxalationen schon in der ersten Stufe zerfallen.

Die gesamte Molfläche pro mMol $C_2O_4^{2-}$ liegt mit 105,5 cm^2/mMol etwas über der des Kupferoxalats mit 102,5 cm^2/mMol, wobei noch nicht berücksichtigt ist, daß im letzten Wert auch der Anteil des im Kupferoxalat enthaltenen Wassers vorhanden ist.

Dies zeigt, daß sich die Gesamtmolflächen nicht streng additiv aus der Summe ihrer durch verschiedene Gase hervorgerufenen Einzelanteile zusammensetzen.

Die maximale Molgeschwindigkeit ist mit 6,62 Mol/K deutlich geringer als beim Kupferoxalat mit 7,47 Mol/K (bei gleicher Heizrate).

Damit steht im Einklang, daß beim α - Kupferdiamminoxalat mit 0,1 Wasser die zweite Zerfallsstufe von einem endothermen EGA-Signal begleitet wird, während der Zerfall des Kupferoxalats mit 0,1 Wasser unter Inertgas exotherm abläuft.

Die Betrachtung des Kurvenverlaufs zeigt:

1) die Ammoniak-Abspaltung aus α - Kupferdiamminoxalat beginnt bei ca. 340 K und erreicht bei 429 K ein erstes Maximum.
2) dieser Vorgang wird stets vom Zerfall von mehr als 10% des Oxalats begleitet
3) die EGA-Kurve erreicht zwischen ihren beiden Maxima nicht das Null-Niveau. Hat der Zerfall einmal begonnen, so schreitet er stetig fort, wenn auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Wenn wir nun das Temperaturmaximum der 2. Zerfallsstufe mit dem des Kupferoxalatzerfalls vergleichen, so ergibt sich mit 532 bzw. 529 K nahezu derselbe Wert. Da nun von beiden Verbindungen der Metall-Sauerstoffabstand bekannt ist, kann man zeigen, daß die Zerfallstemperatur nicht von dieser Größe im ursprünglich vorliegenden Komplex bestimmt wird:

Verbindung		Bindungsabstand	
$CuC_2O_4 + 0{,}1H_2O$	:	Cu-O	0,137 nm
		Cu-O'	0,185 nm
α - $Cu(NH_3)_2C_2O_4$	:	$Cu-O_1$	0,201 nm
		$Cu-O_1'$	0,233 nm
		$Cu-O_2$	0,205 nm
		$Cu-O_3$	0,247 nm

Es wäre jedoch denkbar, daß sich beim α - Kupferdiamminoxalat im Übergangszustand die Cu-O-Bindungen verkürzen.

Von Interesse ist, daß beim α - Kupferdiamminoxalat trotz der größeren Stabilität dieses Komplexes (10 Dq = 14825,5 cm^{-1} gegenüber 13698 cm^{-1}

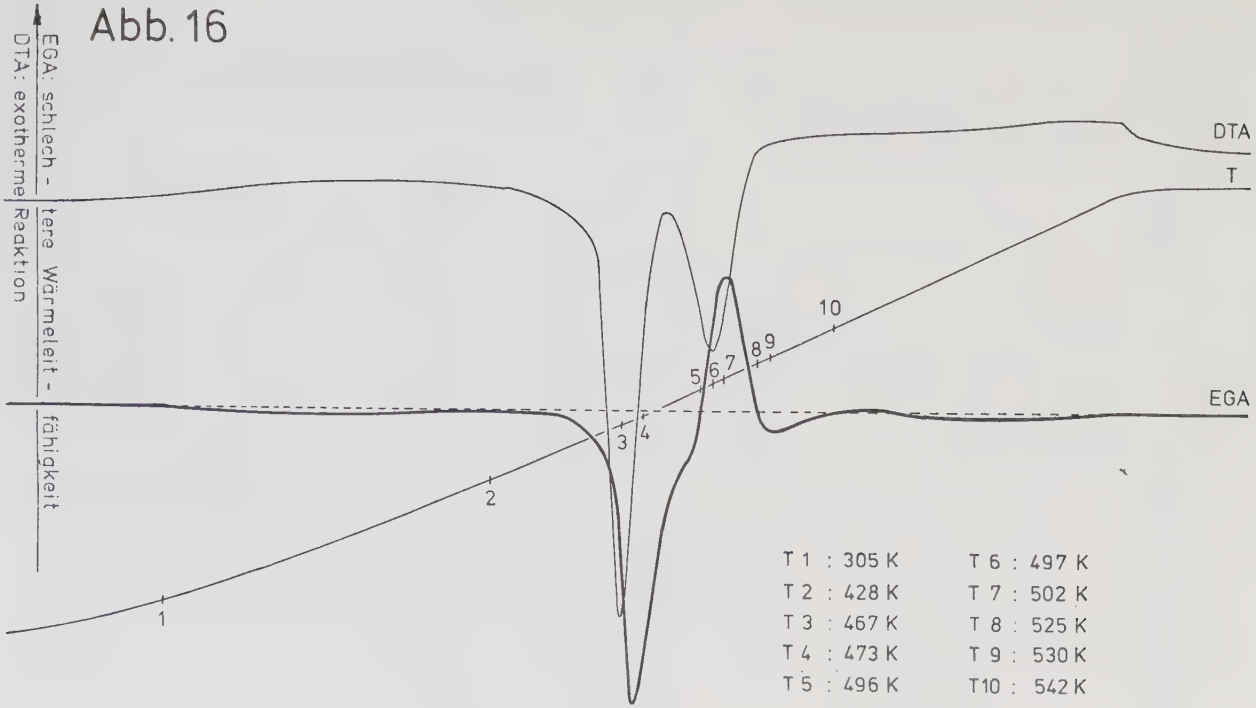
bei CuC_2O_4 + 0,1 H_2O) ein tiefgehender Eingriff bereits bei sehr viel niedrigeren Temperaturen wie beim einfachen Kupferoxalat beginnt.

Dies könnte damit zusammenhängen, daß zur Abspaltung von Ammoniak nur die koordinative Metall-Stickstoff-Bindung gelöst werden muß, während zur Abspaltung von Oxalat-Ionen die Lösung zweier Metall-Sauerstoff-Bindungen sowie im Anschluß daran die Disproportionierung in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Spaltung einer C-C-Bindung notwendig ist.

Thermischer Zerfall von α-$Cu(NH_3)_2\ C_2O_4$ in Stickstoff

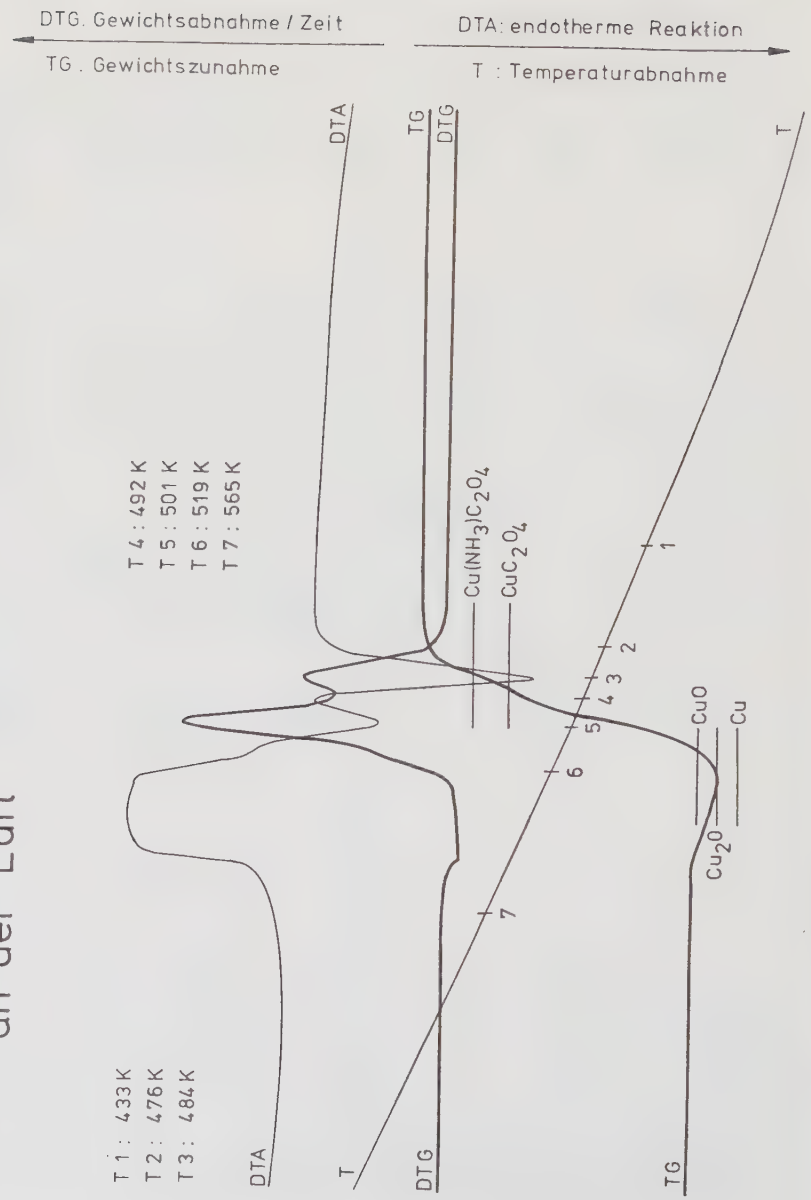
Entsprechend ihrer relativen Wärmeleitfähigkeit gegenüber Stickstoff unterscheiden sich die EGA-Signale für Ammoniak und Kohlendioxid in ihrem Vorzeichen. Die EGA-Kurve nimmt deshalb einen sehr komplizierten Verlauf. Da beide Hauptpeaks nicht genügend getrennt sind, ist eine quantitative Auswertung nicht möglich. Bemerkenswert ist, daß das Temperaturmaximum der ersten Stufe gegenüber dem Zerfall in Helium bedeutend ansteigt, während das der zweiten Stufe gesenkt wird. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß die erheblich massereicheren Stickstoff-Moleküle die Abspaltung und insbesonders die Diffusion des Ammoniaks von der Probe erschweren. Hierdurch findet die hauptsächliche Ammoniak-Abspaltung erst bei höheren Temperaturen statt, ist aber gerade deshalb quantitativ größer.
Dadurch wird die Kristallstruktur der Ausgangsverbindung so stark gestört, daß ihr endgültiger Zerfall in der zweiten Stufe bei tieferen Temperaturen sein Maximum erreicht.

Abb. 16



Thermischer Zerfall von α-Kupferdiamminoxalat im Stickstoffstrom

Abb.17 Thermischer Zerfall von α-Kupferdiamminoxalat an der Luft



2.2.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Wie beim Kupfer(II)-oxalat + 0,1 Wasser sind auch hier die Ergebnisse abhängig davon, ob unter Luft oder Inertgas gearbeitet wird.
Beim Arbeiten unter Luft zeigt die TG-Kurve ab 433 K einen leichten Gewichtsverlust an, der sich dann ab 476 K rasch steigert. Die DTG-Kurve erreicht bei 484 K ihr erstes Maximum, durchläuft bei 492 K ein Minimum und steigt bei 501 K auf ihr zweites Maximum an.
Die TG-Kurve durchläuft bei 519 K ein Minimum und steigt dann bis zum Niveau von Kupfer(II)-oxid an, das sie bei 565 K erreicht.
Simultan zur DTG-Kurve weist die DTA-Kurve zwei Reaktionsschritte aus, die beide endotherm ablaufen. Nach der zweiten Zerfallsstufe zeigt die DTA-Kurve ein breites exothermes Signal, das erst nach Erreichen des Kupfer(II)-oxid -Niveaus der TG-Kurve auf Null abfällt. Dies deckt sich mit den Angaben Langenfelderovas et al./16/.
Die Auswaage des festen Reaktionsprodukts betrug, bezogen auf Kupfer(II)-oxid 99,9% der Theorie. Das Vorliegen dieses Oxids konnte erwartungsgemäß auch röntgenographisch verifiziert werden.

Unter Argon wird das Maximum der ersten Zerfallsschritte nahezu bei derselben Temperatur erreicht wie an der Luft (vgl. hierzu Abb. 17 und Abb. 18), während das zweite Zerfalls-Maximum um 19 K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Hierdurch wird die Trennung beider Zerfallsschritte bedeutend verbessert.
Hieraus, und aus dem Fehlen des dritten, exothermen DTA-Signals kann geschlossen werden, daß die Anwesenheit von Sauerstoff, das Eintreten der zweiten Zerfallsstufe durch die energieliefernde Oxidation der Zerfallsprodukte beschleunigt. Eine Reoxidation des festen Rückstands findet unter Argon nicht statt.
Der Rückstand wird röntgenographisch als Gemisch aus Kupfer(I)-oxid und Kupfer ausgewiesen.
Die Auswertung des unter Argon gewonnenen Thermogramms legt nahe, daß hier beim thermischen Zerfall des α - Kupferdiamminoxalats Kupferoxalat als Zwischenprodukt auftritt. Deswegen wurde versucht, dieses Zwischenprodukt durch ein spezielles Heizprogramm zu isolieren.
Hierzu wurde eine Probe unter Argon mit m = + 1K/min auf 483 K erhitzt und anschließend mit m = -1 K/min auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Abb. 18 Thermischer Zerfall von α-Kupferdiamminoxalat unter Argon

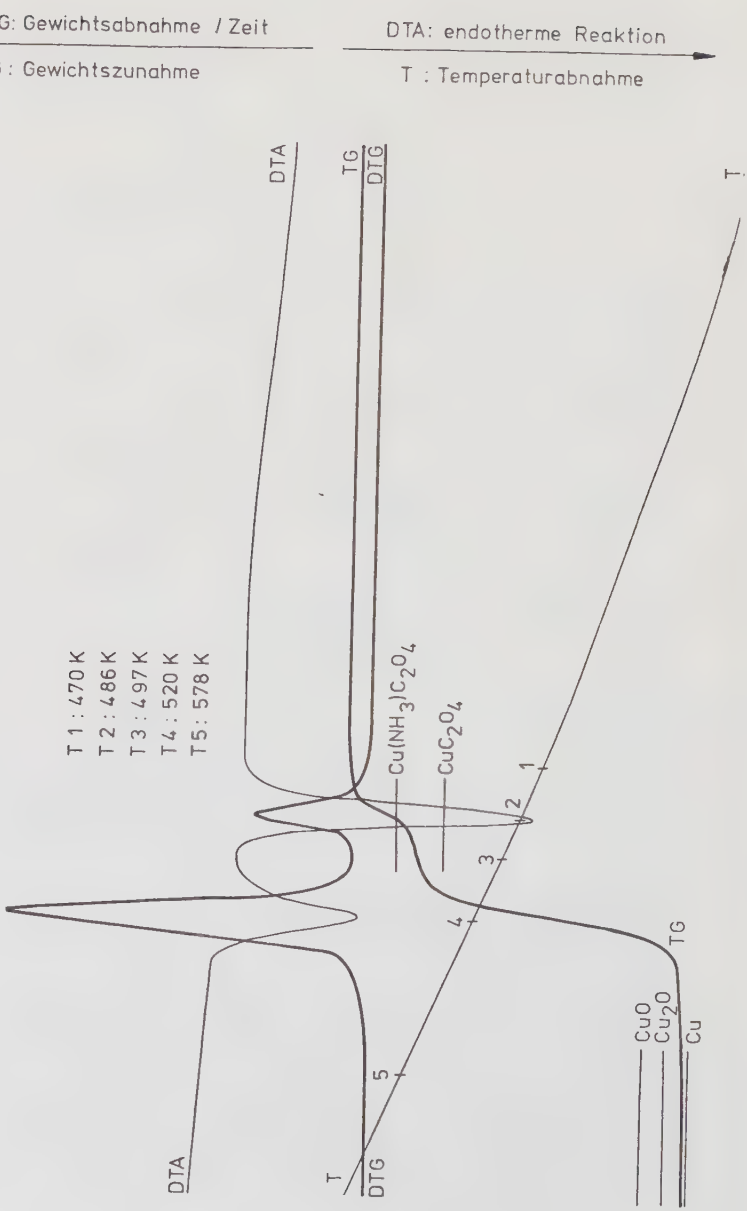
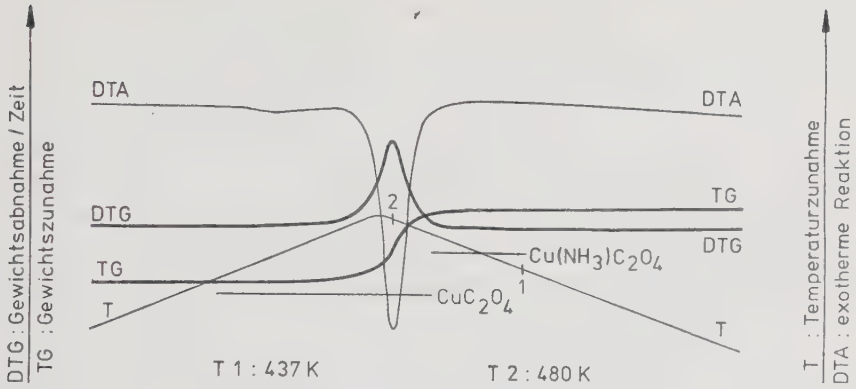


Abb. 19 zeigt das dazugehörige Thermogramm.

Abb. 19

Partieller Thermischer Zerfall von α-Kupferdiamminoxalat unter Argon



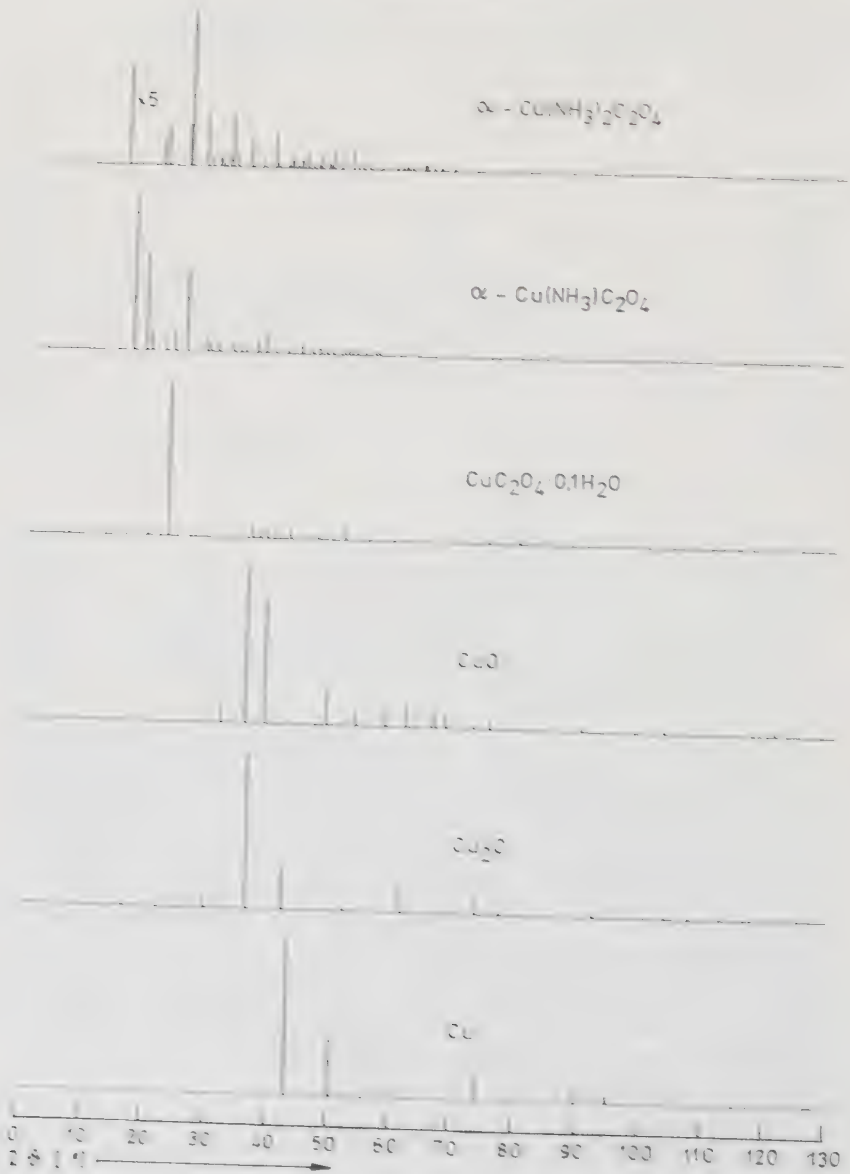
Als festes Reaktionsprodukt tritt ein schwarzes Pulver auf, dessen Elementaranalyse folgende Werte liefert: Kohlenstoff: 13,55%, Stickstoff 7,79%, Wasserstoff 1,63%. Aus der bekannten Ein- und Auswaage kann der Kupfergehalt zu 41,56% berechnet werden und als Differenz zu 100% aus der Summe der vorangegangenen Werte schließlich der Sauerstoffgehalt zu 35,47%.

Aus diesen Zahlen ergibt sich als beste Näherung die Summenformel $Cu(NH_3)\ C_2O_4$. Das Röntgendiagramm des vorstehend beschriebenen Produkts läßt sich aus den Diagrammen der Ausgangsverbindung und möglicher Reaktionsprodukte nicht als Diagramm eines Gemenges dieser Produkte deuten. Das IR-Spektrum zeigt, daß das Oxalat-Ion keine wesentlichen Veränderungen seiner Bindungsverhältnisse erfährt; sieben der auftretenden Banden können Ammoniak-Schwingungen zugeordnet werden.
Das von Langenfelderova angegebene Kupfermonamminoxalat tritt also offenbar als Zwischenprodukt in Erscheinung. Der Widerspruch zu den Aussagen der Thermogramme läßt sich wie folgt beseitigen:
Zunächst zerfällt das Diammin in Monammin und Ammoniak:

$$\alpha - Cu(NH_3)_2\ C_2O_4 \longrightarrow Cu(NH_3)\ C_2O_4 + NH_3$$

Abb. 20 Zählrohraufnahmen

(Strichdiagramme)



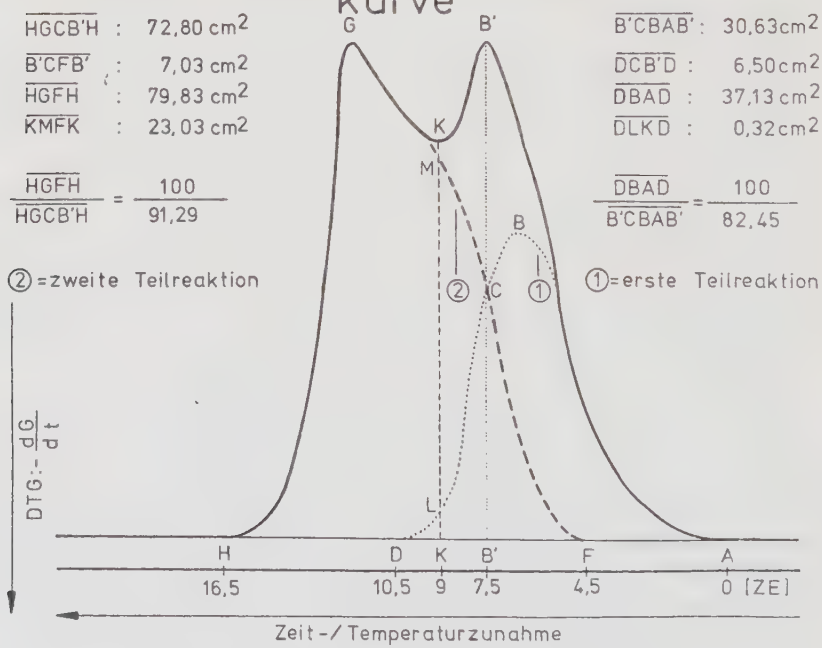
Dieses Monammin ist seinerseits bei der entsprechenden Temperatur nicht mehr stabil und zerfällt in Kupfer(II)-oxid, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid:

$$Cu(NH_3)\ C_2O_4 \longrightarrow CuO + NH_3 + CO + CO_2.$$

Unter der Annahme, daß diese Reaktion ~ 16% des entstehenden Monammins zerstört, ist der gemessene Gewichtsverlust zu erklären.
Die Schwarzfärbung des auf S.51 beschriebenen Reaktionsprodukts rührt also offensichtlich von einem Kupfer(II)-oxid Anteil her, der jedoch röntgenographisch nicht erfaßt wird.
Diese Interpretation der Ergebnisse steht mit den aus der EGA gewonnenen Kenntnissen über α - Kupferdiamminoxalat-Zerfall in Einklang.
Hätte man nur das Thermogramm zur Untersuchung der Reaktion herangezogen, so wäre mit Sicherheit Kupferoxalat - fälschlicherweise - als Zwischenprodukt des α - Kupferdiamminoxalatzerfalls ausgewiesen worden. Dieses Beispiel verdient daher eine weitergehende allgemeine Betrachtung.
Ziehen wir dazu Abb. 21 heran: Hier wird das Entstehen einer Superpositionskurve durch Überlagerung (Addition) zweier Einzelkurven modellhaft dargestellt; analog den realen DTG-Diagrammen nimmt die Temperatur auf der Abszisse von rechts nach links zu, die Ordinate zeigt in Richtung zunehmenden Massenverlusts pro Zeiteinheit. Der Kurvenzug ABD entspricht der Reaktion (1) $AB_2 \longrightarrow AB + B$, die Kurve FGH der Reaktion (2) $AB \longrightarrow AC + D$. Die Flächen unter den Kurven entsprechen 100% Umsatz gemäß den obigen Reaktionsgleichungen. Die Kurven überschneiden sich im Bereich FCD. Die Resultierende A B' G H wird durch einfache Addition der Ordinatenwerte der Kurven A B D und F G H erhalten. Bei linearer Temperatursteigerung entsprechen die auf der Abszisse angeschriebenen Zahlen wahlweise Zeiteinheiten (ZE) der Temperatureinheiten (TE). Reaktion (1) dauert von 0 - 10,5, also 10,5 ZE, Reaktion (2) dauert von 4,5 - 16,5, also 12 ZE. Von ZE 4,5 bis 10,5, also für 6 ZE laufen beide Reaktionen nebeneinander ab. Dies entspricht bei einem Zeitaufwand von 16,5 ZE für die Gesamtreaktion einem prozentualen Anteil von 36,36%.
B', das erste Maximum der Resultierenden,ist gegenüber dem Maximum von Reaktion (1) um 1 ZE nach links verschoben, dies entspricht 9,52% der gesamten Reaktionsdauer (1). Durch Vergleich der Flächen DBAD und DCED kann nun gezeigt werden, daß die Reaktion (1) mengenmäßig zu 82,45% abgelaufen ist. wenn B' auf der Resultierenden erreicht ist, zeitlich zu 71,45%. Reaktion (2) weist an diesem Punkt 8,71% ihres Gesamtumsatzes auf,bei 25% ihrer Reaktionsdauer.

Abb. 21

Entstehen einer DTG-Superpositions-kurve



Beim ersten Minimum K ist die Reaktion (1) zeitlich gesehen zu 85,71% abgelaufen, mengenmäßig zu 99,14%. Reaktion (2) hat an diesem Punkt 28,85% ihres Gesamtumsatzes bei 37,5% ihrer Reaktionsdauer erreicht. Das zweite Maximum G ist mit dem Maximum des Umsatzes von Reaktion (2) identisch (würde der Punkt D über G hinausreichen, würde eine Verschiebung des zweiten Maximums nach rechts eintreten).
Am Punkt H schließlich ist die Reaktion beendet.

Abb. 22 zeigt die der eben diskutierten DTG-Kurve entsprechende TG-Kurve. Der erste Wendepunkt (WP 1) tritt in Höhe des Punktes B' auf, er zeigt ein Maximum der Gesamtumsatzrate. Der zweite Wendepunkt (WP 2) tritt in der Höhe von K auf und signalisiert ein Reaktionsminimum. Diesem Punkt würde man bei konventioneller Deutung der TG-Kurve das zwischenzeitliche Auftreten einer definierten Verbindung unterlegen. Dies ist im vorliegenden Fall nicht zulässig, denn die zu dem Zeitpunkt von Reaktion (1) zu 99,14% gebildete Verbindung AB ist in Reaktion (2) bereits zu 28,85% wieder zu AC zerfallen.

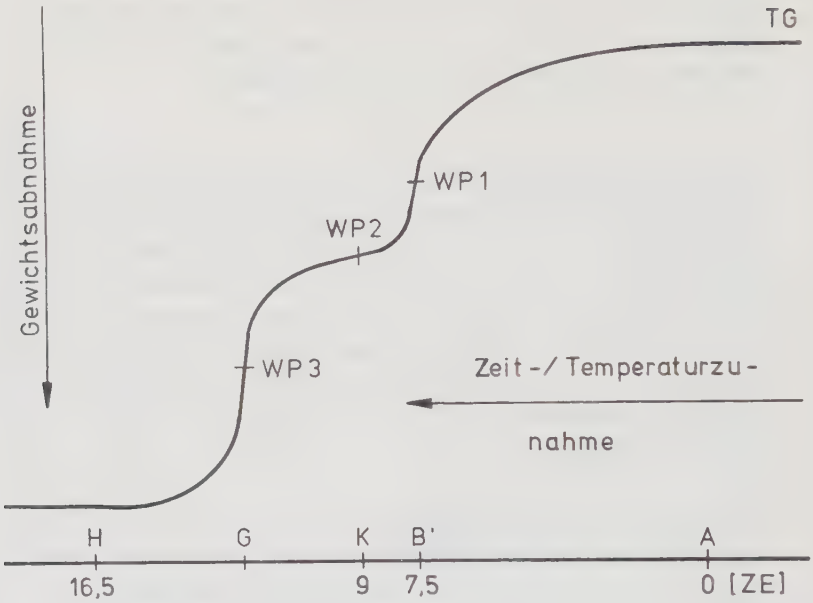
Bei entsprechenden Verhältnissen von A, B, C und D kann dadurch zufällig ein Gewichtswert erreicht werden, der das Ablaufen einer Reaktion (3) $AB_2 \longrightarrow A + 2\ B$ an Stelle des tatsächlichen simultanen Ablaufs der Reaktionen (1) und (2) nahelegt und man erliegt der Versuchung, ohne weiteres Nachprüfen durch andere analytische Methoden dem Punkt WP 2 das Auftreten von A als Zwischenprodukt zu unterlegen.

Es gibt jedoch Kriterien, die vor solchen Fehlinterpretationen warnen:

1) Wenn die TG -Kurve bei Reaktionszwischenstufen nicht parallel zur TG-Null-Linie verläuft, tritt nur eine Verlangsamung, nicht jedoch ein Reaktionsstillstand ein. Das bedeutet immer, daß sich mindestens zwei Reaktionen überlagern.
2) Sinngemäß das gleiche gilt, wenn die DTG-Kurve beim Durchlaufen des Minimums nicht ihre Null-Linie berührt.

Abb. 22

TG-Kuve zur DTG-Superpositionskurve



Zusammenfassend kann man also sagen:
Wenn sich zwei Zerfallsreaktionen überlagern, tritt

1) das erste Maximum der DTG-Kurve (entsprechend dem ersten Wendepunkt der TG-Kurve) immer nach höheren Temperaturen zu verschoben auf, verglichen mit dem tatsächlichen Maximum der ersten Teilreaktion, erscheint
2) das erste Minimum bei einer Temperatur, bei der die erste Teilreaktion noch nicht abgeschlossen ist, die zweite jedoch schon begonnen hat. Diesem Minimum entspricht der zweite Wendepunkt auf der TG-Kurve. Es ist nicht zulässig, diesem Punkt eine definierte reine oder Mischphase zuzuordnen, die bei isothermer Temperaturweiterführung unverändert existent bleibt (sei es durch Metastabilität, sei es durch ein Gleichgewicht). Daher kann

3) die Lage des zweiten Maximums verschoben sein, verglichen mit dem Maximum der zweiten Teilreaktion. Wenn eine Verschiebung eintritt, dann immer nach niedrigeren Temperaturen. Also können
4) die entstehenden Superpositionskurven nicht zur Berechnung kinetischer Größen nach den üblichen Verfahren herangezogen werden /38/.

Untersuchung des α - Kupferdiamminoxalat-Zerfalls mittels Heizguinier-Aufnahmen.

Wie beim Kupferoxalat wurde auch hier der Reaktionsfortschritt röntgenographisch bei steigender Temperatur unter Argon verfolgt. Es wurden 2 verschiedene Heizraten gewählt: m = + 0,25 K/min. und m = + 0,85 K/min. Beide Filme zeigen jeweils die gleichen Reflexe, wenn auch bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zunächst sind die Reflexe des α - Kupferdiammins sichtbar, danach beginnt eine Zone, in der mit dieser Methode keine Reflexe sichtbar gemacht werden können. Und zwar: für die Heizrate + 0,25 K/min von 395 bis 567 K, für die Heizrate + 0,85 K/min von 444 K bis 593 K.

Nach dieser Region sind auf beiden Aufnahmen drei Reflexe sichtbar, die Kupfer(II)-oxid zuzuordnen sind:

Abb.: 23

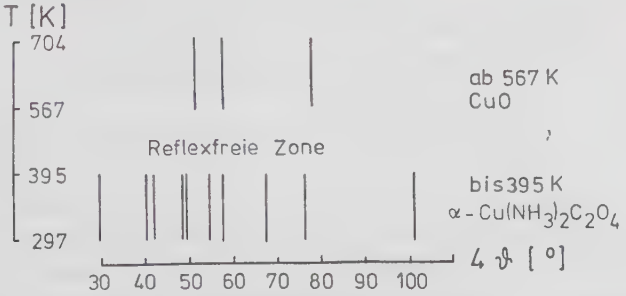


Abb. 23 zeigt (schematisch) die Heizguinieraufnahme des α - Kupferdiammin-oxalatzerfalls für m = + 0,25 K/min.

Abb. 24

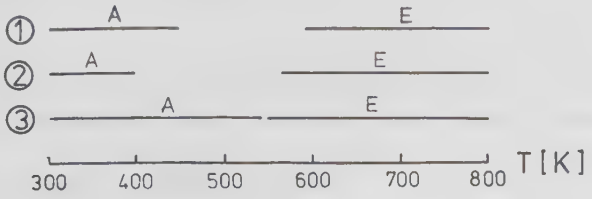


Abb. 24 zeigt das Auftreten der Reflexe der Ausgangsprodukte (A) und Endprodukte (E) bei Heizguinier-Aufnahmen und zwar:

(1) α - Kupferdiamminoxalat, m = + 0,85 K/min

(2) " , m = + 0,25 K/min

(3) Kupferoxalat + 0,1 Wasser, m = + 0,20 K/min

2.2.3 Zusammenfassung der Kapitel 2.2.1 und 2.2.2

Durch kombinierte Anwendung von EGA/DTA; TG/DTG/DTA und Heizguinier-Aufnahmen, sowie durch Einsatz von Zählrohraufnahmen, IR-Spektren und konventioneller Analysenmethoden, läßt sich der Zerfall von α - Kupferdiamminoxalat also wie folgt beschreiben:

(1) $\alpha - Cu(NH_3)_2C_2O_4 \longrightarrow (\alpha-)\ Cu(NH_3)C_2O_4 + NH_3$

(2) $\alpha - Cu(NH_3)C_2O_4 \longrightarrow CuO + CO + CO_2 + NH_3$

dabei überlagern sich stets Reaktion (1) und (2). Außerdem erreicht Reaktion (2) gleichzeitig mit Reaktion (1) ein erstes Maximum.

Bei genügend großer Schichtdicke der Probe oder anderweitig bedingter Behinderung der Abdiffusion der Reaktionsgase tritt nach Ablauf von Reaktion (1) eine Folge- Reaktion ein:

(3) $a\ CuO + b\ CO \longrightarrow c\ Cu + d\ Cu_2O + b\ CO_2\ ;\ c + \frac{d}{2} = a$

Eine ausführliche Beschreibung dieses Phänomens findet sich bereits beim Kupferoxalat S. 26 ff.

Wie dort tritt also auch hier Kupfer(II)-oxid als primäres Zerfallsprodukt auf, das dann durch das aus Reaktion (2) stammende Kohlenmonoxid reduziert wird. Darüberhinaus ist im vorliegenden Fall auch noch die Reduktion des Kupfer(II)-oxids durch Ammoniak in Betracht zu ziehen. Entsprechend dem thermischen Gleichgewicht ist eine weitere Folgereaktion möglich:

(4) $2\ NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\ H_2$

Dazu kommen bei Anwesenheit von Sauerstoff zwei mögliche weitere Sekundär-Reaktionen

(5) $2\ CO + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2$

(6) $2\ NH_3 + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2O$

sowie eine mögliche Tertiär-Reaktion:

(7) $H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$

Die Maximaltemperatur des letzten Zerfallsschrittes wird durch Anwesenheit von Sauerstoff für α-Kupferdiammin-oxalat um 19 K gesenkt, für Kupferoxalat + 0,1 Wasser jedoch um 30 K angehoben. Dies ist so zu erklären, daß im letzten Fall die energieliefernde Reaktion

$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$

gehemmt wird, während beim α-Kupferdiamminoxalat dieser Effekt durch die Reaktionen (6) und (7) überkompensiert wird.

Wenn die bei der Reaktion entstehenden Gase genügend hohe Konzentrationen in kalten Teilen der Apparatur erreichen (Zuleitungen vom Ofen zur WLZ bei der EGA) ist zwischen Kohlendioxid und Ammoniak eine weitere Reaktion möglich:

(8) $2\ NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_4CO_2NH_2$ /39/

Tatsächlich beobachtet man bei langsamer Zersetzung des α - Kupferdiammin-oxalats in einem engen Reagenzglas über kleiner Flamme die Bildung eines weißen Belags an dessen kälteren Teilen. Durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten in den Gasleitungen der EGA-Apparatur dürfte jedoch diese Reaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

2.2.4. Bemerkungen zum Zerfall von α - $Cu(NH_3)_2C_2O_4$ bei isothermer T.

Daß bei keiner der Methoden mit progressiver Temperaturführung Kupferoxalat als Zwischenstufe auftritt, ist bemerkenswert.

Bei isothermer Temperaturführung bei niederen Temperaturen (383 K und 10 Tagen Reaktionsdauer) entsteht jedoch aus α - Kupferdiamminoxalat ein Produkt, dessen IR-Spektrum sich im aussagekräftigen Bereich zwischen 2600 und 650 cm^{-1} nur durch eine mittelstarke Bande bei 1420 cm^{-1} und eine Schulter bei 1280 cm^{-1} von dem des Kupferoxalats unterscheidet. Diese Banden sind demnach der δ_d bzw. δ_s-Schwingung des Ammoniaks zuzuordnen.

Die Elementaranlayse ergibt folgendes Bild:

	α - Kupfermonammin-oxalat (berechnet)	isothermes Abbau-Produkt (gefunden)	Kupferoxalat (berechnet)
% C	14,249	24,83	15,85
% N	8,308	0,85	0
% H	1,784	0,57	0

Röntgenographisch nähert sich das fragliche Produkt stark den Werten von Kupferoxalat + 0,1 Wasser wie ein Vergleich der Zählrohraufnahmen ergibt:

Isothermes Abbauprodukt			Kupferoxalat + 0,1 Wasser		
Reflex-Nr.	2 ϑ	I/I_1	Reflex-Nr.	2 ϑ	I/I_1
1	15,75	2,7			
2	18,35	1,3	1	19,00	1,8
3	22,60	100	2	22,70	100
4	31,35	2,2	3	31,75	1,2
5	33,90	2,2			
6	35,75	9,8	4	36,05	6,7
			5	37,40	2,4
7	38,30	1,3	6	38,80	7,3
			7	42,20	4,8
8	46,60	3,6	8	46,60	4,2
9	51,30	1,8	9	51,30	4,8
			10	74,00	1,2
			11	78,70	1,8

Der Reflex 1 des Produkts entspricht dem Reflex Nr. 1 des Kupfermonammin-oxalats (Δ 2 ϑ = 0,04°), Reflex Nr. 5 tritt in der Ausgangsverbindung mit einer relativen Intensität I/I_1 = 20 auf.
Daraus kann geschlossen werden, daß bei isothermer Temperaturführung bei niedrigen Temperaturen und langen Reaktionszeiten das α - Kupferdiammin-oxalat über das Monamminoxalat bis zum Kupferoxalat abgebaut werden kann.

Die Stufe des Kupferoxalats, die bei progressiver Temperaturführung nicht als Zwischenprodukt des thermischen Zerfalls von α - Kupferdiamminoxalat in Erscheinung tritt, kann bei isothermer Temperaturführung als Reaktions-produkt nachgewiesen werden. Analog zu den Ergebnissen Davids /5/, der bei

der Reduktion von Kupfer(II)-oxid mit Kohlenmonoxid Kupfer(I)-oxid als Zwischenstufe nachwies, ist nicht auszuschließen, daß auch bei progressiver Temperaturführung Kupferoxalat kurzzeitig als Zwischenprodukt auftritt. Dies würde jedoch dann wahrscheinlich in einer solchen "aktiven Form" vorliegen, daß die Aktivierungsenergie, die zur Einleitung des thermischen Zerfalls der so entstandenen Proben benötigt wird, so gering ist, daß bei progressiver Temperaturführung die intermediäre Entstehung von Kupferoxalat nicht mehr beobachtet werden kann.
Die besonders hohe Reaktionsfähigkeit der aus dem thermischen Oxalatzerfall entstehenden Oxide oder Metalle wird in der Literatur oft beschrieben. So entsteht z.B. beim Zerfall des Zinkoxalatdihydrats ein Zinkoxid, das mit Wasserstoff reduzierbar ist; beim Zerfall von Kobalt(II)-oxalatdihydrat unter Stickstoff oder im Vakuum /40/ oder Kobalt(III)-hexammin-oxalattetrahydrat unter Stickstoff /41/ unterhalb 650 K entsteht pyrophores Kobalt.

2.2.4 Verfolgung des α - Kupferdiamminoxalatzerfalls mit temperaturabhängiger Massenspektrometrie

Zur Verfolgung von Zersetzungsreaktionen von Festkörpern, bei denen gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, kommt prinzipiell auch die Massenspektrometrie in Frage /33/.
Hierbei sind zwei unterschiedliche Methoden möglich:

1) Die Probesubstanz wird direkt in den Massenspektrometer gebracht und im Vakuum hochgeheizt.
2) Die Probesubstanz wird wie bei der EGA in einem Trägergasstrom thermisch zersetzt. Diesem Gasstrom nun werden kontinuierlich Proben entnommen, die über ein Druckminderungssystem auf den Arbeitsdruck des Massenspektrometers verdünnt werden. Dabei ist es mit handelsüblichen Geräten beispielsweise möglich, einen Trägergasstrom 25 mal pro Sekunde auf vier vorgewählte Fremdgaskomponenten zu untersuchen /42/.

Die erste Methode hat den Vorteil, daß hierbei auch sehr kurzlebige Zerfallsprodukte erfaßt werden, wodurch direkte Aussagen über den Zerfallsmechanismus möglich werden. Ihr Nachteil besteht zum einen darin, daß keine Untersuchungen in mit der Probe reagierenden Atmosphären möglich sind, zum anderen, daß der thermische Zerfall im Vakuum keineswegs wie der unter Inertgas ablaufen muß.

So zersetzt sich beispielsweise Ammoniumnitrat in statischer Atmosphäre unter Normaldruck stark exotherm zu Lachgas und Wasserdampf:

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Im Gegensatz dazu wird unter vermindertem Gasdruck oder bei rascher Diffusion der Zersetzungsprodukte ein endothermer Zersetzungseffekt beobachtet. Krien schlägt dafür die Reaktionsgleichung

$$4\ NH_4NO_3 \longrightarrow 3\ NO_2 + 5\ H_2O + N_2 + 2\ NH_3 + NO$$

vor. Durch weitere Reaktionen dieser gasförmigen Produkte bei behinderter Diffusion soll der unter anderen Bedingungen beobachtete exotherme Effekt hervorgerufen werden./43/.

Auch wird, z.B. im Falle von Oxalatzersetzungen, eine Folgereaktion von Kohlenmonoxid mit dem entstandenen Metalloxid zwar zweifellos erschwert, jedoch nicht völlig verunmöglicht.

Die zweite Methode ist apparativ aufwendiger und relativ leicht störungsanfällig, sehr kurzlebige Reaktionsprodukte werden nicht erfaßt. Dafür ist jedoch die Atmosphäre am Ort der Probe in Zusammensetzung und Druck variierbar.

Im Interesse einer möglichst vollständigen Aussage ist es also wünschenswert, nach beiden Methoden vorgehen zu können.

Für die hier vorliegende Untersuchung stand ein Gerät der ersten Art zur Verfügung, das mit einem linear heizbaren Probenträger ausgerüstet war. Simultan zu den $\frac{m}{e}$ - Signalen wurden Temperatur- und Vakuumkurve mitgeschrieben. Abb. 25 und 26 zeigt die entsprechenden Messungen.

Abb.25 Temperaturabhängiges Massenspektrum von α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ Teil 1

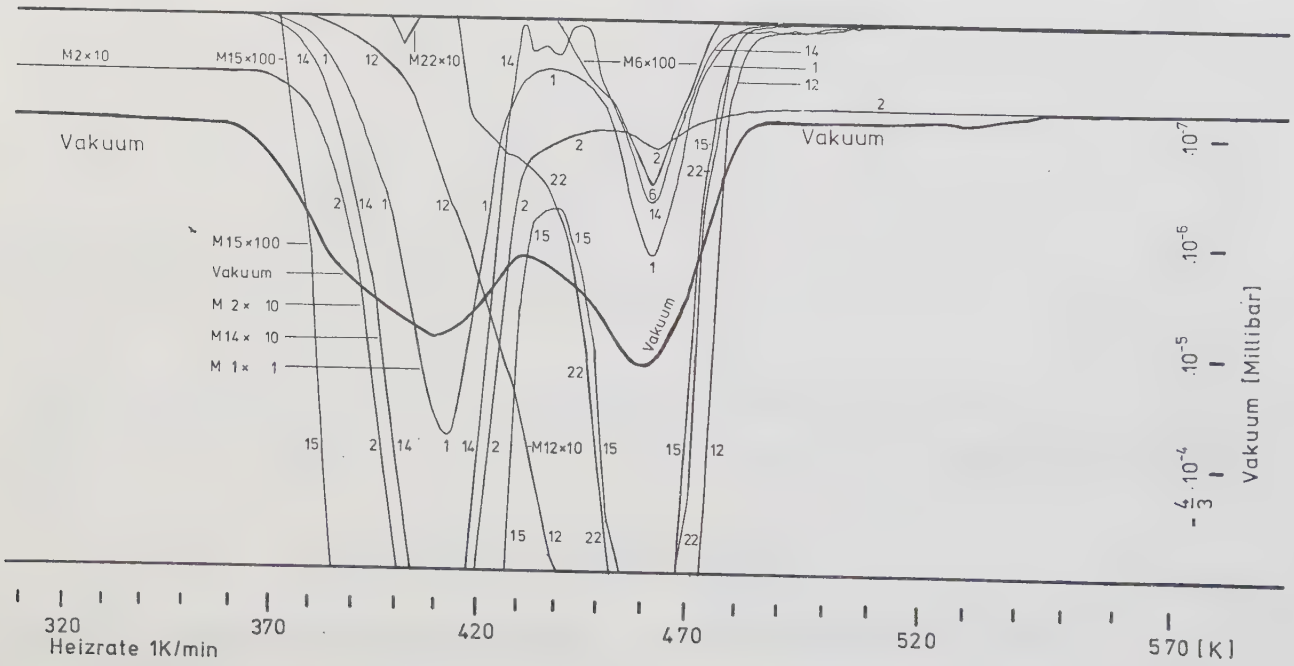
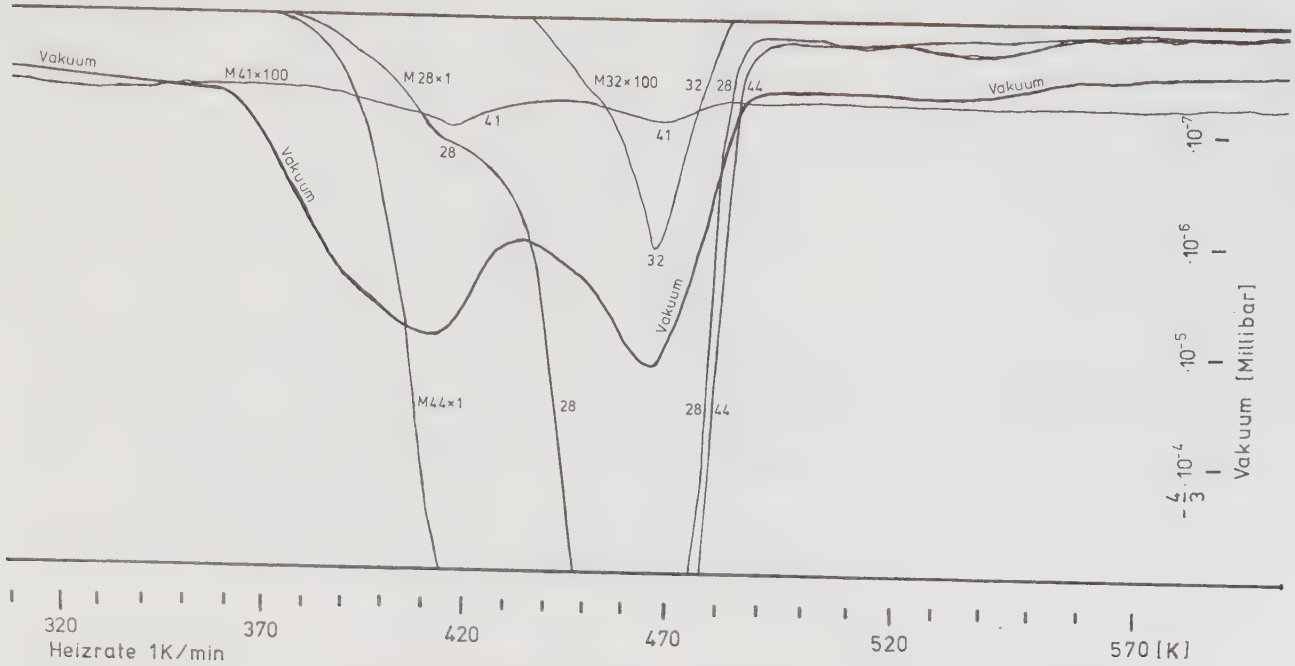


Abb.26 Temperaturabhänigiges Massenspektrum von

α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ Teil 2



Es treten folgende Peaks auf:

$\frac{m}{e}$	Empfindlichkeit	$M_A n+$ /44/	Ion /44/
1	% 1	1,0078	$^{1}H^{+}$
2	% 10	2,0156	$^{1,1}H_2^{+}$
6	% 100	6,000	$^{12}C^{2+}$
12	% 10	12,000	$^{12}C^{+}$
14	% 10	14,0032	$^{14}C^{+}$
15	% 100	15,0109	$^{14}N\,^{1}H^{+}$
	%	15,0001	$^{15}N^{+}$
22	% 10	21,9949	$^{12}C\,^{16}O_2^{2+}$
28	% 1	27,9949	$^{12}C\,^{16}O^{+}$
32	% 100	31,9898	$^{16,16}O_2^{+}$
41	% 100	41,0027	$^{12}C_2\,^{1}H\,^{16}O^{+}$
44	% 1	43,9898	$^{12}C\,^{16}O_2^{+}$

Da nun, wie später noch gezeigt wird, die Masse 32 auch dann in Erscheinung tritt, wenn ihre Bildung aus einer Reaktion 2 MeO $\longrightarrow$ 2 Me + O_2 nicht wahrscheinlich ist, scheint das Ion $^{16}O_2^{+}$ hier als Fragment der Oxalatzersetzung aufzutreten. Das jeweils gleichzeitige Auftreten der Massen 1, 15 und 41 deutet darauf hin, daß beim (thermischen) Zerfall des α - Kupferdiamminoxalats gleichzeitig aus durch H-Brücken verbundenen Gitterbausteinen die Bruchstücke $^{12}C_2$, $^{1}H\,^{16}O^{+}$, $^{14}N\,^{1}H^{+}$ und $^{1}H^{+}$ entstehen.

Als charakteristischer Peak für das Auftreten von Ammoniak als Zerfallsprodukt kann der Peak 15 des Ions $^{14}N\,^{1}H^{+}$ genommen werden, für das Auftreten von Kohledioxid der Peak 22 des Ions $^{12}C\,^{16}O_2^{2+}$, da kein Peak dieser Massenzahl aus Bruchstücken anderer in der Verbindung vorhandener Ionen hervorgerufen werden kann.

Kohlenmonoxid kann mit dieser Methode nicht definitiv neben Kohlendioxid festgestellt werden, da sämtliche Ionen des Kohlenmonoxid-Massenspektrums auch im MS des Kohlendioxids auftreten; jedoch kann man aus einem stärkeren Anwachsen des M28-Peaks im Vergleich zum M44-Peak auf ein verstärktes Auftreten von Kohlenmonoxid neben Kohlendioxid schließen.
Eine wertvolle Interpretationshilfe bei den vorliegenden Aufnahmen bietet die mitgeschriebene Vakuum-Kurve.

Anhand dieser Kurve kann gezeigt werden, daß der Zerfall auch im Vakuum in zwei Schritten stattfindet: die Kurve beginnt bei $\sim 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Millibar, sie fällt ab ca. 373 K kontinuierlich ab und erreicht bei 413 K mit $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ Millibar ein erstes Minimum. Hierauf sinkt der Druck wieder ab bis zu einem Wert von $1{,}53 \cdot 10^{-6}$ Millibar, der bei 433 K erreicht wird. Ein erneuter Druckanstieg geht bis zu $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ Millibar bei 462 K, hierauf sinkt der Druck kontinuierlich bis nach Ablauf der Zersetzung ein Wert von $0{,}93 \cdot 10^{-7}$ Millibar erreicht wird.

Gleichzeitig mit den Minima der Vakuumkurve erreichen folgende m/e-Peaks ihr Maximum:

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
1	$^{1}H^{+}$	NH_3
2	$^{1,1}H_2^{+}$	NH_3
14	$^{14}H^{2+}$	NH_3
15	$^{14}N^{1}H^{+}$	NH_3
41	$^{12}C_2{}^{1}H^{16}O^{+}$	ox

Mit dem 2. Minimum der Vakuumkurve tritt bei folgenden Peaks ein Maximum auf:

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
1	$^{1}H^{+}$	NH_3
2	$^{1,1}H_2^{+}$	NH_3
6	$^{12}C^{2+}$	CO, CO_2
12	$^{12}C^{+}$	CO, CO_2

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
14	$^{14}N^+$	NH_3
15	$^{14}N\ ^{1}H^+$	NH_3
22	$^{12}C\ ^{16}O^+$	CO_2
28	$^{12}C\ ^{16}O^+$	CO, CO_2
32	$^{16,16}O_2^{2+}$	ox
41	$^{12}C_2\ ^{1}H\ ^{16}O^+$	ox

Der Peak $\frac{m}{e}$ 44 ist so breit, daß kein Maximum angegeben werden kann.

$\frac{m}{e}$ - Peaks, die nicht annähernd parallel zur Vakuumkurve verlaufen:

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
12	$^{12}C^+$	CO, CO_2
22	$^{12}C\ ^{16}O_2^{2+}$	CO_2
28	$^{12}C\ ^{16}O^+$	CO, CO_2
44	$^{12}C\ ^{16}O_2^+$	CO_2

Diese Peaks nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als ihre Maxima bei der Temperatur des zweiten Druckmaximums liegen, im darunterliegenden Temperaturbereich jedoch einen ganz anderen Verlauf als die Vakuumkurve nehmen.

$\frac{m}{e}$ 12 beginnt praktisch mit dem Beginn der Zersetzung und steigt dann kontinuierlich bis zu ihrem Maximum an.

$\frac{m}{e}$ 22 beginnt ebenfalls sehr früh und erreicht bereits 9 K vor dem ersten Druckmaximum ein, wenn auch kleines,Maximum.

Während dann jedoch die vom Ammoniak herrührenden Massenpeaks bei 423 K nochmals steil abfallen, steigt die $\frac{m}{e}$ 22-Kurve steil an, bildet im Bereich des Druckminimums eine Schulter und erreicht dann gleichsinnig mit dem 2. Minimum der Vakuumkurve ihr Maximum.

Die $\frac{m}{e}$ 28 Kurve beginnt ebenfalls mit der Zersetzung, bildet bei 423 K eine Schulter und steigt dann ab 424 K rasch an, ihr Maximum liegt im Bereich des 2. Druckmaximums.

Die $\frac{m}{e}$ 44 Kurve beginnt praktisch am Anfang der Zersetzung und behält bis zu deren Ende ein hohes Niveau.

Die Zusammenfassung der vorherigen Einzelausführung führt nun unter halbquantitativer Betrachtung der $\frac{m}{e}$ Peaks zu folgender Interpretation des Zerfalls von α - Kupferdiamminoxalat im Vakuum:

1) Die Zerfallsrate weist bei progressiver Temperaturführung zwei Maxima, bei 413 K und 463 K, auf. Bei 423 K wird ein relatives Minimum erreicht, die Reaktion kommt jedoch nicht zum Stillstand.
   Das erste Maximum rührt im wesentlichen von einer Ammoniakabspaltung her und wird von einem kleinen Maximum an Kohlendioxid-Abspaltung begleitet (evtl. auch Kohlenmonoxid simultan). Diese Ergebnisse decken sich mit denen der EGA-Untersuchung.
2) Das zweite Maximum beruht auf einer simultanen Abspaltung von Ammoniak, Kohlendioxid und wohl auch Kohlenmonoxid.
3) Zwischen beiden Maxima verringert sich die Ammoniakabgabe viel stärker wie die von Kohlendioxid.
4) Kohlenmonoxid tritt hauptsächlich beim zweiten Maximum in Erscheinung.
5) Der Mechanismus des Oxalatzerfalls scheint unterschiedlich zu verlaufen: der $\frac{m}{e}$ 41 Peak,der vom $^{12}C_2\ ^{1}H\ ^{16}O^{+}$-Ion herrührt, ist bei der ersten Zerfallsstufe größer als bei der zweiten, obwohl bei der zweiten wesentlich mehr Oxalationen zerfallen. Der $\frac{m}{e}$ 32 Peak vom $^{16,16}O_2^{+}$ tritt nur bei der zweiten Zerfallsstufe auf.

Das Auftreten des $\frac{m}{e}$ 41 Peaks spricht dafür, daß zumindest bei einem Teil des Zerfalls beide Me-O-Bindungen im Oxalat gleichzeitig gelöst werden, während die C-C-Bindung erhalten bleibt, denn eine Rekombination aus Bruchstücken des Oxalations mit nur einem C-Atom ist bei den im Massenspektrometer herrschenden Druckverhälnissen äußerst unwahrscheinlich.

Außerdem wächst bei bimolekularen Reaktionen die Spitze des von ihnen gebildeten Ionen-Peaks mit dem Quadrat des Gasdruckes in der Ionenquelle an /45/. Demzufolge müßte das Maximum des $\frac{m}{e}$ 41-Peaks exakt mit dem Minimum der Vakuumkurve zusammenfallen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Betrachtet man auf Abb. 12 die Struktur des α - Kupferdiamminoxalats, so liegt nahe zu vermuten, daß der Zerfall des Oxalats durch Bruch der Bindungen C1- O1, C1 - O3 und C2 - O2 eingeleitet wird, während die Bindung C2 - O4 erhalten bleibt. Am O4-Sauerstoff bleibt dann ein H-Atom der

Wasserstoffbrücke, die zwischen O2 und O4 die eindimensionalen Cu-Ox-Cu-Ketten zusammenhalten.
Dieser erste Schritt führt so zu einer Anreicherung von Sauerstoff an Kupfer, der in einem zweiten Schritt als O_2-Molekül abgegeben wird.

Gleichzeitig dazu könnte jedoch eine Abspaltung ganzer Oxalat-Ionen auftreten, die dann unter Elektronenabgabe zu Kohlendioxid zerfallen.
Ein dritter Modus schließlich könnte zu C_2O_3-Bruchstücken führen, die dann entweder zu $C^{2+} + O_2^+$ zerfallen oder zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.
Welcher Mechanismus nun tatsächlich vorliegt, kann anhand der vorhandenen Massenspektren nicht geklärt werden. Es spricht jedoch nichts dagegen, daß in der ersten Zerfallsstufe vorwiegend die C_2HO^+-Spezies auftreten, in der zweiten die C_2O_3 jedoch überwiegen.
Ein Hinweis auf das Auftreten der Spezies C_2O_3 bildet das starke Auftreten von C^{2+}-Ionen bei der zweiten Zerfallsstufe, die sich zwanglos aus dem Zerfall von C_2O_3 in O_2^+, C^{2+} unc CO^+ erklären lassen. Das Bruchstück selbst bildet sich als elektrisch neutrales, unbeständiges Fragment durch den Verbleib eines O^{2-}-Ions am Cu^{2+}-Ion.

2.3 Kobalt(II)- oxalatdihydrat

Um den thermischen Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats besser verstehen und interpretieren zu können, sowie um sinnvolle Vergleichsmöglichkeiten zu haben, erwies es sich als zweckmäßig, den Zerfall von α- und β - Kobalt(II)-oxalatdihydrat in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Beim Studium der Literatur stellten sich zwei wichtige Punkte heraus:

1) Bezüglich des Zerfallsmechanismus, der Temperaturen und der Endprodukte gibt es unter den verschiedenen Autoren zum Teil sehr krasse Unterschiede.
2) In der gesamten zitierten Literatur wurde jeweils nur der Zerfall einer Modifikation beschrieben, die nirgends kristallographisch charakterisiert wurde.

Aufgrund der (zum Teil) angegebenen Darstellungsmethoden sowie eigener röntgenographischer Untersuchungen des Präparats der Firma Merck ist es wahrscheinlich, daß in allen zitierten Fällen von der β - Modifikation ausgegangen wurde.

Die Zerfalls-Reaktion wird wie folgt beschrieben:

1) a $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CoC_2O_4 + 2H_2O$
   b $CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO + CO_2$
   mit der Folgereaktion
   c $CoO + CO \longrightarrow Co + CO_2$
   und/oder
2) a $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CoC_2O_4 + 2H_2O$
   b $CoC_2O_4 \longrightarrow Co + 2\,CO_2$

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind folgende Ergebnisse von besonderem Interesse:
David stellt fest, daß die Wasserabspaltung in zwei Stufen stattfindet. Sie verläuft rasch bis zu einem Wassergehalt von 3% (= $CoC_2O_4 \cdot \frac{1}{4} H_2O$). Danach wird sie merklich langsamer. Die Grenze liegt bei 1,8% Wasser (= $CoC_2O_4 \cdot \frac{1}{7} H_2O$), eine weitergehende Entwässerung konnte ohne gleichzeitige Zersetzung des Oxalats nicht erreicht werden /5/.
Lagier untersuchte den Zerfall von Kobalt(II)-oxalatdihydrat unter Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre. Er fand unter Stickstoff einen endothermen Zerfallsmechanismus, während der Zerfall unter Wasserstoff exotherm abläuft. Er führt dies auf eine exotherme, kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Reaktion zurück:

$$CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO + CO_2$$
$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad /4/$$

Garn und Kessler stellten fest, daß in Gegenwart von Sauerstoff die Zerfallstemperatur des Oxalats um mehr als 100 K erniedrigt wird. Sie führen dies auf den Energiegewinn zurück, der bei der Oxidation von Co^{2+} zu $\frac{2}{3} Co^{3+}$ bei der Bildung von Co_3O_4 auftritt /6/. Mehandjiev et al. /10/ untersuchten den thermischen Zerfall von Kobalt(II)-oxalattetrahydrat an der Luft. Dieses wird zunächst zum Dihydrat entwässert, das dann sein verbleibendes Kristallwasser in einer Stufe abgibt.
Als Zwischenstufe des Zerfalls des wasserfreien Kobalt(II)-oxalats postulieren sie oktaedrisch koordinierte Kobalt(III)-High-Spin-Komplexe. Kobalt(II)-oxid oder elementares Kobalt treten zu keinem Zeitpunkt der Reaktion als Zwischenprodukte auf..

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften von α - und β -Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Deyrieux et al. /3/ beschreiben 1973 zwei Modifikationen von Kobalt(II)-oxalatdihydrat und geben für sie aufgrund von Einkristallaufnahmen monkline (α -$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) bzw. orthorhombische (β -$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) Kristallsymmetrie an. Sie führen aus: "...das metastabile β -Kobaltoxalatdihydrat fällt zuerst aus, es wandelt sich in das thermodynamisch stabilere α -Kobalt(II)-oxalatdihydrat um, wenn man es in einer Lösung mit überschüssigem Oxalat stehen läßt." Ausdrücklich warnen sie vor der Verwendung von Ammoniumoxalat als Fällungsmittel, da dann Produkte der Zusammensetzung $CoC_2O_4 (H_2O)_y (NH_3)_x$, $0 < x \leq 0{,}26$, $x+y = 2$, entstehen, die sich röntgenographisch von den reinen Dihydraten unterscheiden.
Gemäß ihren Vorschriften wurden beide Oxalate dargestellt.
Beide Modifikationen ergaben also innerhalb der Genauigkeit der Analysenmethoden die richtigen Werte (Abweichungen max. 0,3%).

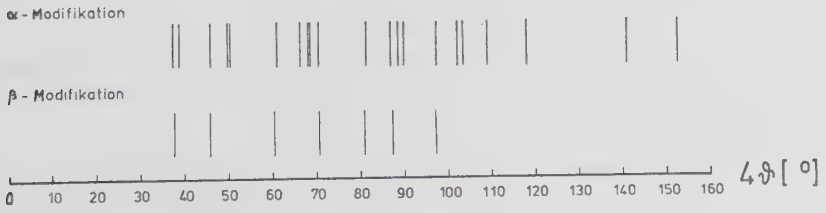
Röntgenographische Ergebnisse

Von Proben beider Modifikationen wurden Pulver-Guinier-Aufnahmen angefertigt. Leider stand hierfür nur eine Röhre mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung zur Verfügung, die bekanntlich für Kobalt und Kobaltverbindungen sehr schlecht geeignet ist. Trotzdem war es möglich, von beiden Modifikationen brauchbare Aufnahmen zu erhalten.

Die Aufnahme der α - Modifikation zeigt 21 Reflexe, die sich mit den von Deyrieux /3/ angegebenen Daten alle indizieren ließen.

Die Aufnahme der β - Modifikation zeigt 7 Reflexe, die ebenfalls mit den von Deyrieux angegebenen Daten /3/ vollständig indiziert werden konnten.

Abb. 27 Guinier - Aufnahmen von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



Aus der Summe der analytischen und röntgenographischen Ergebnisse ergibt sich also, daß es gelang, beide Modifikationen des Kobalt(II)-oxalatdihydrats rein darzustellen.

Andere Untersuchungsmethoden

Während beim α -Kobalt(II)-oxalat-dihydrat eine röntgenographische Untersuchung gut, bei der β -Modifikation leidlich möglich ist, versagt diese Methode bei den entwässerten Produkten mit dem zur Verfügung gestandenen Instrumentarium. Selbst bei zwölfstündiger Belichtungszeit zeigten Guinier-Aufnahmen keinen einzigen Reflex.
Um trotzdem nähere Aussagen über die bei der thermischen Wasserabspaltung erhaltenen Produkte machen zu können, war es also notwendig, magnetochemische und spektroskopische Methoden anzuwenden.
Dazu ist es jedoch für sinnvolle Vergleiche unabdingbar, die entsprechenden Daten der jeweiligen Dihydrate zu kennen.

Magnetisches Verhalten der Kobalt(II)-oxalatdihydrate

Die Verbindungen des zweiwertigen Kobalt haben die Elektronenkonfiguration $3d^7$. Damit können bei oktaedrischer Koordination sowohl high-spin ($d\varepsilon^5\ d\gamma^2$, $s = \frac{3}{2}$) als auch low-spin Komplexe ($d\varepsilon^5$, $d\gamma^2$, $s = \frac{1}{2}$) auftreten. Bei tetraedrisch koordinierten Kobalt(II)-Komplexen wurden, wohl aufgrund der erheblich kleineren Kristallfeldaufspaltung, bislang nur high-spin-Komplexe ($d\varepsilon^4\ d\gamma^3$, $s = \frac{3}{2}$) gefunden.
Die μ_{eff}-Werte der oktaedrisch koordinierten Kobalt(II)-highspin-Komplexe liegen dabei im allgemeinen zwischen 4,8 und 5,2 B.M./37/, jedoch ist mit Kobalt(II)-trifluoracetat zumindest ein Beispiel bekannt, wo trotz wahrscheinlich oktaedrischer Koordination μ_{eff} bei 4,65 B.M. liegt /37/. Die μ_{eff}-Werte der tetraedrisch koordinierten Co^{2+}-Highspin-Komplexe liegen zwischen 4,1 und 4,7 B.M. /37/.
Für die monokline Modifikation, das α -Kobalt(II)-oxalatdihydrat, wurden bei zwei unabhängigen Messungen bei Zimmertemperatur (293 K, thermostatisiert) ein μ_{eff}-Wert von 4,810 bzw. 4,813 B.M. gefunden; für die orthorhombische β - Modifikation 4,871 bzw. 4,857 B.M.
Die temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Momente ergaben, daß im gemessenen Bereich zwischen 83 und 363 K beide Modifikationen paramagnetisches Verhalten zeigen.

Reflexionsspektren

Die magnetischen Messungen machen wahrscheinlich, daß beide Kobalt(II)-oxalatdihydrat-Modifikationen vom komplexchemischen Standpunkt aus als oktaedrisch koordinierte Co^{II}-high-spin-Komplexe anzusprechen sind. Damit sind drei spin-erlaubte d-d-Übergänge möglich.

ν_1 $\quad {}^4T_{1g}\ (F) \longrightarrow {}^4T_{2g}\ (F)$ $\quad$ gegen $8000\ cm^{-1}$

ν_2 $\quad {}^4T_{1g}\ (F) \longrightarrow {}^4A_{2g}$

ν_3 $\quad {}^4T_{1g}\ (F) \longrightarrow {}^4T_{1g}\ (P)$ $\quad$ gegen $20000\ cm^{-1}$

Die ν_2-Bande liegt energetisch in der Nähe der ν_3-Bande, ist jedoch schwach, da sie einem 2-Elektronen-Übergang von $t_{2g}^5\ e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^3\ e_g^4$ entspricht; sie tritt gewöhnlich als Schulter der ν_3-Bande auf /46/. Der ν_3-Bande können ^2G- und ^2H-Dublett-Terme beigemischt sein /46/.

Die Reflexionsspektren der vorliegenden Kobaltoxalate zeigen diese drei Übergänge in erwarteter Weise an den entsprechenden Stellen. Darüberhinaus tritt bei den ν_3-Banden je eine kurzwellige Schulter bei 465,4 nm (α - Modifikation) bzw. 466,5 nm (β - Modifikation) auf. Diese Schultern rühren vermutlich von der oben erwähnten Beimischung der ^2G- und ^2H-Dublett-Terme her.

Für beide Modifikationen wurden aus den gemessenen Übergängen die 10 Dq-Werte sowohl aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm ermittelt als auch nach Angaben von E.König /47/ nach folgenden Formeln berechnet:

a) $10\ Dq = \frac{1}{34}\left[9(2\nu_2 - \nu_3) + \left\{81\nu_3^2 - 16\nu_2(\nu_2 - \nu_3)\right\}\frac{1}{2}\right]$

b) $10\ Dq = \nu_2 - \nu_1$ $\qquad$ c) $15\ B = \nu_3 - 2\nu_2 + 30\ Dq$

hierbei ergaben sich folgende Werte:

1) α - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Übergang	[nm]	[cm^{-1}]	10 Dq	B
ν_1	1188,2	8416,1	nach a) : 8816,4	nach c) : 888,2
ν_2	605,5	16515,3	nach b) : 8099,2	Diagramm : 837,3
ν_3	502,4	19904,5	Diagramm: 8612,6	

2) β $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$			10 Dq	B
ν_1	1179,5	8478,2	nach a) : 8863,9	nach c) : 878,9
ν_2	602,0	16611,3	nach b) : 8133,1	Diagramm : 782,7
ν_3	504,7	19813,8	Diagramm: 8789,7	

Bildet man daraus die Mittelwerte, so erhält man für die α-Modifikation 10 Dq = 8509,4 cm^{-1}, für die β - Modifikation 10 Dq = 8595,6 cm^{-1}. Daraus sieht man, daß, bedingt durch die jeweiligen größeren Abweichungen der Meßwerte untereinander wie die ihrer Mittelwerte nur die halb-quantitative Aussage zulässig ist, daß für beide Modifikationen der 10 Dq-Wert zwischen 8000 und 9000 cm^{-1} liegt.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren des α- und β - Kobaltoxalatdihydrats sind leicht zu interpretieren, wenn man dazu die Ausführungen Fujitas /32/ und Douvillês /28/ berücksichtigt. Bezüglich der symmetrieabhängigen Schwingungsmöglichkeiten des Oxalations gelten die bereits beim Kupferoxalat gemachten Ausführungen. Für die Schwingungsmöglichkeiten des Kristallwassers gelten die Angaben Nakamotos /27/, dies wird insbesonders durch den Vergleich mit den wasserärmeren Formen beider Modifikationen, die an späterer Stelle diskutiert werden, deutlich.

Die den Oxalat-Ionen zuordenbaren Schwingungen sind fast gleich.

Bei der α-Modifikation treten acht, bei der β - Modifikation alle zehn theoretisch geforderten Schwingungen, die bei C_2V-Symmetrie für das Oxalation zu erwarten sind, auf /26/. Nach dem Alternativverbot dürfen für D_2h-Symmetrie nur fünf IR-aktive Schwingungen auftreten. Leider war es aufgrund der starken Eigenabsorption der Kobalt(II)-verbindungen im Bereich des angewandten Lasers nicht möglich, Ramanspektren aufzunehmen.

Die Valenzschwingung des Wassers erscheint bei der α - Modifikation bei einer niedrigeren Frequenz (3370 cm^{-1}) als bei der β - Modifikation (3380 cm^{-1}). Dies spricht für eine stärkere Bindung des Wassers bei der α - Modifikation. Tatsächlich wird im folgenden gezeigt, daß diese erst bei höheren Temperaturen ihr Wasser abgibt.

Wie beim Kupferoxalat muß man also auch beim Kobaltoxalat auf kovalente Metall-Sauerstoff-Bindungsanteile schließen.

2.3.2 Der thermische Zerfall von α-und β Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Beim Erhitzen beider Modifikationen, an der Luft beobachtet man einen ersten Farbwechsel von rosa-rot nach blaß-violett sowie einen zweiten von blaß-violett nach schwarz. Das Endprodukt besteht in beiden Fällen aus Kobalt (II,III)-oxid, Co_3O_4. Erhitzt man im Vakuum oder unter Inertgas, so erhält man ein Gemisch aus elementarem Kobalt und Kobaltoxiden; dem wird von einigen Autoren /7/, /8/, /9/ widersprochen: nach ihren Beobachtungen besteht der Rückstand nur aus elementarem Kobalt. Ebenso herrscht Uneinigkeit, ob dem violetten Produkt die Formel CoC_2O_4 zukommt oder ob noch Reste von Wasser vorhanden sind.

Zur Klärung dieser Fragen sowie zur näheren Charakterisierung der blaßvioletten Verbindungen und zur Feststellung eines eventuellen Unterschieds bei der Verwendung der unterschiedlichen Modifikationen als Ausgangsprodukt wurde versucht, zunächst beide Modifikationen bei isothermer Temperaturführung zu entwässern.

2.3.2.1 Isotherme Entwässerung

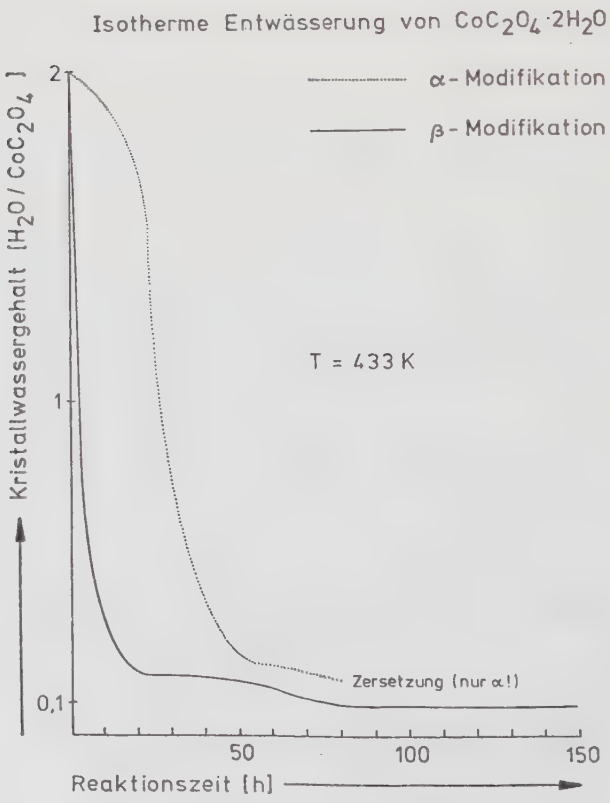
Dazu wurde in zwei Schiffchen je zwischen ein und zwei Gramm α-bzw. β - Kobaltoxalat eingewogen. Diese Schiffchen wurden nun in einen Röhrenofen eingesetzt und auf 433 K erhitzt. Der Ofen wurde hierbei von getrockneter Preßluft mit ca. 50 ml/min durchströmt. Zur Gewichtskontrolle wurden die heißen Schiffchen in einen Exsiccator über Phosphorpentoxid gebracht, der dann mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. Die auf Zimmertemperatur abgekühlten Proben wurden nach 23, 55, 80 und 150 Stunden gewogen.

Aus dem Gewichtsverlust wurde der Restwassergehalt in Mol Wasser pro Formeleinheit Kobalt(II)-oxalat berechnet. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Heizdauer [h]	Gewicht [g]		Wassergehalt [Mol H_2O / CoC_2O_4]	
	α	β	α	β
0	1,8077	1,3552	2	2
23	1,7338	1,116	1,56	0,17
55	1,4891	1,1089	0,21	0,15
80	1,4810	1,1002	0,17	0,09
150	-	1,1004	-	0,09

Die α - Modifikation war nach 150 Stunden zum Teil zersetzt (Schwarzfärbung!) Bemerkenswert ist die raschere und vollständigere Abgabe des Kristallwassers bei der β -Form, sowie die eingetretene thermische Zersetzung der α -Form.

Abb. 28



Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an Präparaten durchgeführt, bei denen die α-Modifikation 0,311 Mol Restwasser pro Co^{2+}-Ion, die β - Modifikation 0,128 Mol Restwasser pro Co^{2+}-Ion enthielt (jeweils aus dem Gewichtsverlust berechnet). Diese Produkte wurden durch 146-stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 413 K dargestellt. Sie werden im folgenden als $\alpha\text{-}CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$ und $\beta\text{-}CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$ bezeichnet.

Magnetisches Verhalten der entwässerten Verbindungen.
Die wichtigsten magnetischen Möglichkeiten der Co(II)-Verbindungen wurden bereits an früherer Stelle aufgezeigt. Auch die wasserarmen Formen beider Modifikationen zeigen paramagnetisches Verhalten. Messungen bei 293 K ergeben für $\alpha\text{-}CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$ ein μ_{eff} von 4,608 B.M., für $\beta\text{-}CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$ ein μ_{eff} von 4,660 B.M. Daraus kann geschlossen werden, daß in diesem Fall beide Verbindungen als tetraedrisch koordinierte Co(II)-high-spin-Komplexe vorliegen. Weitere Schlüsse sind durch den unterschiedlichen Wassergehalt der Proben nicht gerechtfertigt.

Reflexionsspektren der entwässerten Produkte
Beim Übergang von oktaedrischer zu tetraedrischer Koordination wird der $^4A_2$- Term zum Grundterm.

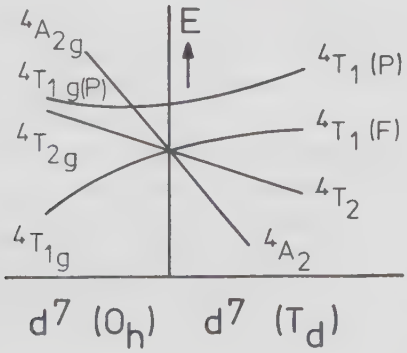


Abb. 29: d^7-Ion im kubischen Feld (schematisch) nach /49/.

Damit verbunden ist eine Verschiebung der Reflexionsbanden zu größeren Wellenlängen sowie ihre charakteristische Aufspaltung. [4)]

[4)] Diese Aufspaltung in vier Maxima rührt von der Spin-Bahn-Kopplung her. Zum einen spaltet der $^4T_1$(P)-Term selbst auf, zum anderen wird dadurch den Übergängen in benachbarten Dublett-Termen zusätzlich Energie zugeführt /48/.

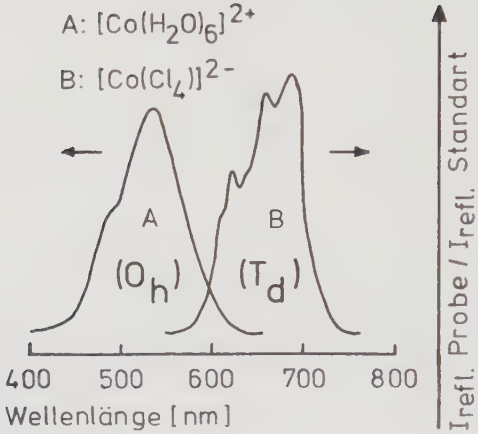


Abb. 30 Charakteristische Spektren unterschiedlich koordinierter Co^{2+}-Verbindungen, nach /49/.

Im Fall der entwässerten Oxalate beträgt diese Verschiebung nur ca. 30 nm, was wie auch der verhältnismäßig kleine μ_{eff}-Wert der Dihydrate auf eine starke Verzerrung des Koordinationsoktaeders hinweist, so daß in diesem Fall der Übergang zur tetraedrischen Koordination relativ einfach möglich ist. Dies ist ohnehin nicht verwunderlich, da die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für d^2 und d^7-Ionen Maximalwerte besitzt.

IR-Spektren der entwässerten Produkte

Die IR-Spektren der wasserarmen Produkte sind denen der Dihydrate sehr ähnlich. Nagase /9/ weist darauf hin, daß die Co - O - Valenzschwingung (ν_{10}) um $\sim$ 50 WZ höher liegt. Dieselbe Feststellung kann nach den vorliegenden Untersuchungen aus dem FIR-Spektrum für die O-Co-O-Deformationsschwingung getroffen werden.

2.3.2.2 Die thermische Zersetzung bei progressiver Temperaturführung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß sich die beiden Modifikationen des Kobalt(II)-oxalatdihydrats röntgenographisch hochsignifikant unterscheiden, während ihr magnetisches und spektroskopisches Verhalten sehr ähnlich ist.

Die Versuche zur isothermen Entwässerung lassen vermuten, daß auch im thermischen Zerfall beider Modifikationen erhebliche Unterschiede zu erwarten sind.
Die im folgenden beschriebenen Experimente bestätigen diese Vermutung.

EGA-Untersuchungen unter Helium.
Alle Proben wurden in einen Aluminiumoxid-Tiegel ohne Deckel eingewogen. Variiert wurde die Heizrate und, zum Teil, die Einwaage; alle übrigen Parameter blieben gleich.

Untersucht man die EGA-Kurven, so fallen zwischen den beiden Modifikationen folgende Unterschiede auf:

1) Der Beginn der Entwässerung liegt bei der β - Modifikation stets bei niedrigeren Temperaturen und ist schwer anzusprechen.
2) Die Maximumtemperatur des ersten EGA-Signals liegt bei der α-Modifikation stets deutlich höher.
3) Der Beginn des 2. EGA-Signals ist bei der α - Modifikation etwas schwerer zu erkennen. Der Anstieg des "Hauptpeaks" ist jedoch steiler.
4) Die Maximumtemperatur des zweiten EGA-Signals liegt bei der α - Modifikation stets tiefer.

Betrachten wir nun die anderen charakteristischen Kenngrößen der Zersetzungsreaktion; die maximale Molrate MM, den Reaktionsindex RI und Molfläche Mfl, in Abhängigkeit von verschiedenen Heizraten (1,2 und 5 K/min).

1) Die Maximale Molrate der ersten Zerfallsstufe zeigt für beide Modifikationen beim Übergang von m = + 1 K/min zu m = + 2 K/min einen deutlichen Sprung zu niedrigeren Werten: für die α - Modifikation von 8,05 nach 6,17 Mol/K, für die β - Modifikation von 7,30 nach 5,20 Mol/K. Der Übergang von m = +2K/min zu m = 5 K/min ruft hingegen nur eine geringfügige Änderung dieser Werte hervor: für α-$CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ von 6,17 Mol/K nach 6,19 Mol/K für β -$CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ von 5,20 Mol/K nach 5,27 Mol/K. Die Werte für die β - Modifikation liegen also stets niedriger, die Abhängigkeit von m ist jedoch etwa gleich groß.
   In der zweiten Zerfallsstufe ändert sich die MM für die α - Modifikation nur geringfügig und unsystematisch (maximale Abweichung 0,14), während sie für die β - Modifikation ständig abnimmt (maximale Abweichung 1,11!).
2) Die Reaktionsindizes liegen für die erste Zerfallsstufe der α - Modifikation stets höher als die der β - Modifikation, für die zweite Stufe jedoch immer darunter.

3) Der größte Unterschied zwischen beiden Modifikationen wird in der Abhängigkeit der Molflächen von der Heizrate deutlich. Zwar steigen sie in beiden Stufen für beide Modifikationen mit zunehmender Heizrate an, jedoch für die β - Modifikation viel stärker als für die α - Modifkikation.

In der ersten Zerfallsstufe (Entwässerung) steigt sie für die α - Modifikation von 61,10 cm^2/mMol für m = + 1K/min auf 65,79 cm^2/mMol für m = +5K/min. Für die β - Modifikation liegen diese Werte für die gleichen Heizraten bei 53,12 cm^2/mMol bzw. 74,93 cm^2/mMol!
In der zweiten Zerfallsstufe (Zersetzung) treten ähnliche Unterschiede auf, hier steigt für die α - Modifikation die Mfl von 104,28 cm^2/mMol für m = + 1 K/min auf 114,80 cm^2/Mol für m = + 5 K/min. Wieder ist bei der β - Modifikation dieser Unterschied signifikant größer: dort ist eine Steigerung von 96,78 cm^2/mMol auf 124,87 cm^2/mMol zu beobachten.Setzen wir die jeweiligen Werte für m = + 1 K/min = 100% so bedeutet dies in der ersten Stufe für die α - Modifikation eine Steigerung der Mfl um 7,68%, für die β - Modifkation jedoch um 41,04%! In der zweiten Stufe steigen diese Werte für die α - Modifikation um 9,59%,für die β -Modifikation hingegen um 29,03%.
Daß es sich hierbei um Meßfehler oder Zufälle handelt, läßt sich leicht widerlegen: betrachtet man nämlich die Auswaage nach der Zersetzung in % der Einwaage, so ergibt sich dieselbe Abhängigkeit: während für m = + 1 K/mir für die α -Modifikation die Auswaage 37,16% der Einwaage beträgt, liegt dieser Wert für die β - Modifikation bei 38,16%. Steigert man nun die Heizrate auf + 5 K/min,so geht die Auswaage für die α-Modifikation auf 36,61% der Einwaage zurück, für die β- Modifikation aber auf 34,23% der Einwaage.

Die Differenzthermoanalyse zeigt für beide Modifikationen und beide Stufen jeweils einen endothermen Reaktionsschritt an.
Betrachtet man jedoch die Flächen unter den DTA-Signalen, die ein Maß für die bei den Reaktionen zugeführte oder abgegebene Energie darstellen, so treten wiederum für beide Modifikationen signifikante Unterschiede auf.
In der ersten Stufe nimmt diese Fläche, ausgedrückt in cm^2/mMol, für die α - Modifikation mit steigendem m zu, für die β -Modifikation ab. In der zweiten Stufe ist für die α-Modifikation ebenfalls eine Zunahme mit steigendem m zu beobachten, während bei der β -Modifikation dieser Wert bei m = + 2 K/min durch ein Maximum geht und für m = + 5 K/min einen Minimalwert aufweist.

EGA

α - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

	Heizrate [m] [K/min]	Einwaage [mg]	Auswaage [mg]	Auswaage [% d.Einw.]	T_{start} [K]	T_{max} [K]	MM [Mol/K]	RI	Mfl [cm^2/mM]	Mfl
1.Stufe										
	1	29,6			394	439	8.048	1245,4	61,10	
2.Stufe										
	1	29,6	11,0	37,162	~ 570	606	8.243	1842,4	104,28	165,37
1.Stufe										
	2	31,4			396	452	6,168	1122,6	62,73	
2.Stufe										
	2	31,4	11,6	36,943	~ 540	615	9,148	1860,1	107,91	170,64
[m]										
5	1.Stufe	11,2			396	451	6,189	1122,0	65,79	
5	2.Stufe	11,2	4,1	36,607	~ 570	635	9,289	1935,3	114,80	180,58

Auswaage in % der Einwaage berechnet für Co : 32,243

Auswaage in % der Einwaage berechnet für CoO : 40,954

β - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

1.Stufe	1	30,4			378	425	7,297	1148,1	53,12	
2.Stufe	1	30,4	11,6	38,158	~ 550	612	9,103	1846,5	96,78	149,92
1.Stufe	2	31,1			387	441	5,202	1005,8	70,05	
2.Stufe	2	31,1	11,7	37,621	~ 560	627	8,538	1832,1	109,89	179,95
1.Stufe	5	11,1			380	449	5,269	1030,6	74,93	
2.Stufe	5	11,1	3,8	34,234	~ 570	646	7,992	1826,3	124,87	199,80

DTA

$\alpha - CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Heizrate [K/min]	Einwaage [mg]	Auswaage [% d.Einw.]	T_{max_1} [K]	F/Mol_1 [cm^2/mM]	T_{max_2} [°C]	F/Mol_2 [cm^2/mM]
1	29,6	37,162	439	28,228	333	14,835
2	31,4	36,943	449	29,912	340	17,675
5	11,2	36,607	451	33,217	358	28,861

$\beta - CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

1	30,4	38,158	425	26,692	334,5	18,457
2	31,1	37,621	441	26,082	350,5	20,591
5	11,1	34,234	444	24,725	357,5	18,132

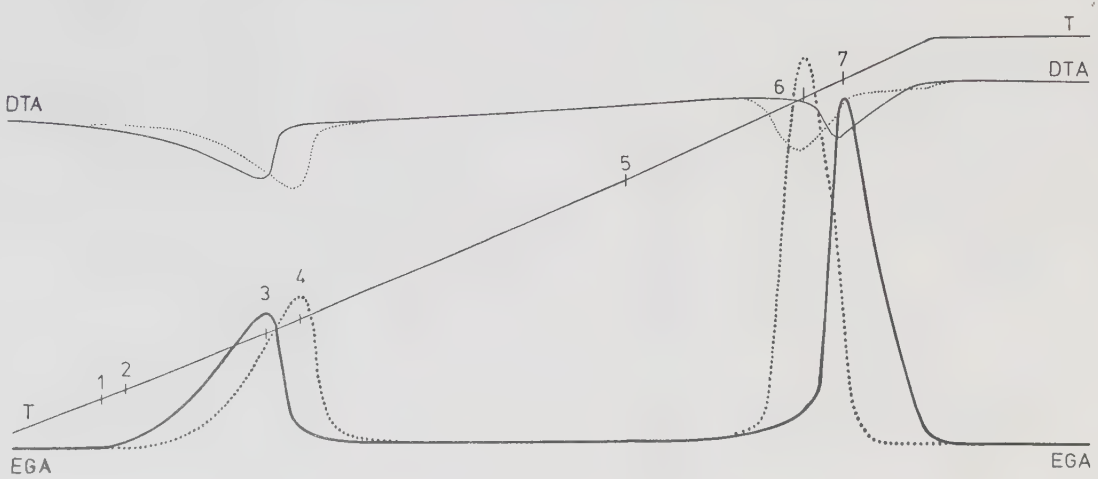
Die Ergebnisse des letzten Abschnitts sind in Abb. 31 und Abb. 32 graphisch zusammengefaßt.

Abb. 31 Thermischer Zerfall von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ im Heliumstrom

..... α - Modifikation

——— β - Modifikation

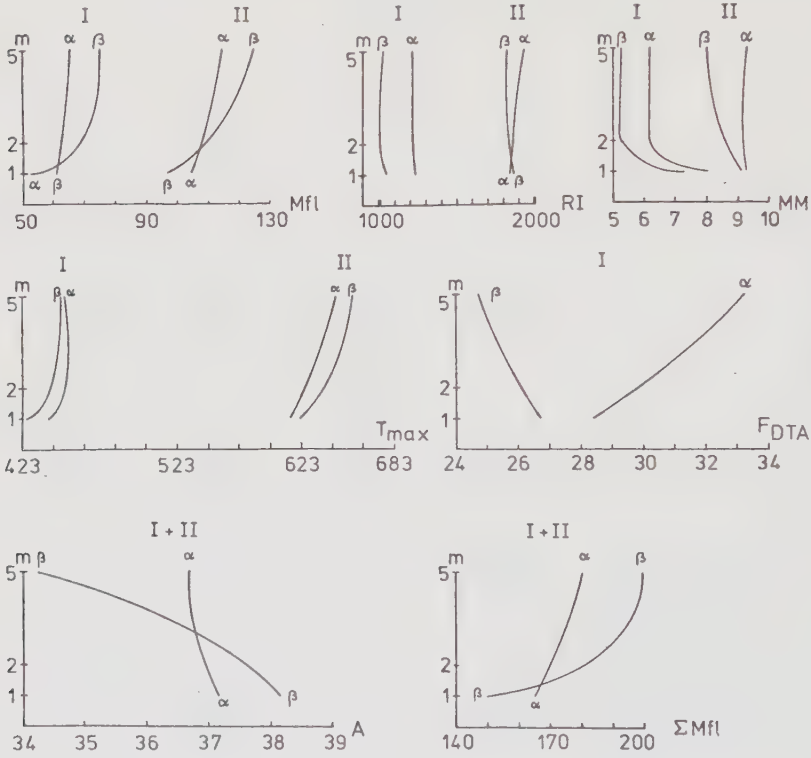
T 1 : 387 K T 2 : 396 K T 3 : 441 K T 4 : 452 K T 5 : 556 K T 6 : 615 K T 7 : 627 K



EGA : schlechtere Wärmeleitfähigkeit
DTA : exotherme Reaktion

Abb. 32

Unterschiedliche Abhängigkeit verschiedener thermoanalytischer Daten von der Heizrate beim thermischen Zerfall von α- und β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



I = erste Zerfallstufe II = zweite Zerfallstufe

m = Heizrate [K / min]
Mfl = Molfläche (unter dem EGA-Signal) [cm^2/mMol]
RI = Reaktionsindex
MM = maximale Molrate [Mol / K]
T_{max} = Temperatur, bei der die jeweils grösste MM erreicht wird [K]
F_{DTA} = Fläche unter dem DTA-Signal [cm^2/mMol]
A = Auswaage [% der Einwaage]

Abb. 32 (Fortsetzung)

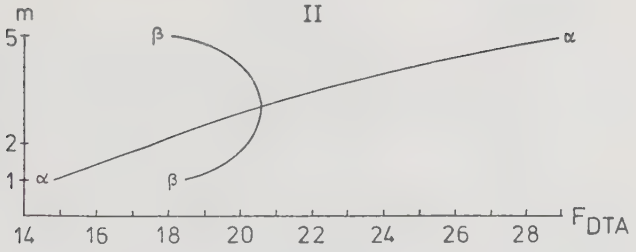
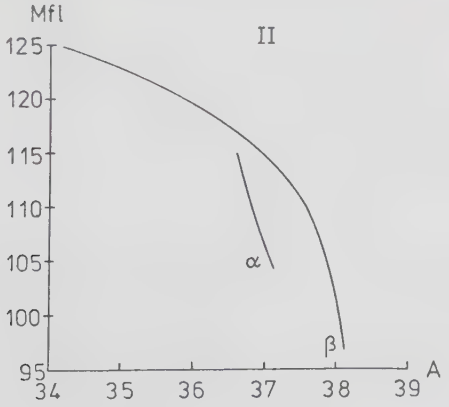


Abb. 32a

Unterschiedliche Abhängigkeit der Molfläche von der Auswaage beim thermischen Zerfall von α- und β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



Untersucht man die festen Rückstände der vorher beschriebenen Reaktionen röntgenographisch mittels Guinier-Aufnahmen, so findet man hexagonales Kobalt, kubisches Kobaltoxid und Kobalt (II,III)-oxid und zwar geordnet nach Modifikationen. Heizrate und Anzahl der Reflexe in folgender Weise:

Ausgangsprodukt	α -$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	β -$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$
Heizrate	Endprodukte	Endprodukte
	Co_{hex}, CoO, Co_3O_4	Co_{hex}, CoO, Co_3O_4
+ 1 K/min	2 Reflexe, 1 Reflex 3 Reflexe	2 Reflexe, 4 Reflexe, 3 Reflexe
+ 2 K/min	2 Reflexe, 1 Reflex	2 Reflexe, 3 Reflexe, 3 Reflexe
+ 5 K/min	2 Reflexe, 2 Reflexe 2 Reflexe	2 Reflexe, 5 Reflexe -

Nun sollte man diese Ergebnisse nicht überinterpretieren, da beispielsweise wasserfreies β - Kobaltoxalatdihydrat mit der hier verwendeten $Cu_{K\alpha_1}$-Strahlung gar keine Reflexe zeigt, während bei Verwendung der entsprechenden Eisen- oder Kobaltstrahlung sehr wohl Reflexe gefunden werden /4/. Also darf man aus der Abwesenheit bestimmter Reflexe nicht den Schluß ziehen, die Probe würde z.B. kein kubisches Kobalt enthalten. Der umgekehrte Schluß hingegen ist zulässig.

Demnach fällt auf, daß stets hexagonales Kobalt gebildet wird. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob dieses Kobalt direkt beim Zerfall entsteht oder durch die Reduktion von Oxiden durch Kohlenmonoxid gebildet wird oder aber aus dem Gleichgewicht

$$4\ CoO \rightleftharpoons Co_3O_4 + Co$$

stammt.

Da jedoch die Auswaagen stets kleiner sind als sie beim Entstehen von Kobalt(II)-oxid wären, ist der ersten vor der zweiten Möglichkeit der Vorzug zu geben.

Auffällig ist ferner der offensichtlich höhere Anteil von Kobalt(II)-oxid in den zersetzten Proben von β-Kobalt(II)-oxalatdihydrat sowie die Abwesenheit (oder deutliche Verminderung) von Kobalt (II,III)-oxid in der Probe der β- Modifikation bei m = + 5 K/min. Dabei scheint die thermodynamische Bevorzugung der Kobalt(II)-oxid-Bildung bei höheren Temperaturen offenbar keine Rolle zu spielen, da $T_{max\ 2}$ der α - Modifikation bei m = + 2 K/min höher liegt wie $T_{max\ 2}$ bei m = 1 K/min bei der β - Modifikation. Trotzdem findet man im ersten Fall nur einen Reflex, der Kobalt(II)-oxid zugeordnet

werden kann, im zweiten Fall jedoch vier.
Wie bereits Lagier zeigte, tritt Kobalt (II,III)-oxid ebenfalls als Endprodukt der Kobaltoxalatzersetzung auf, jedoch stets in Begleitung von Kobalt(II)-oxid und elementarem Kobalt. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Kobalt(II,III)-oxid aus dem oben erwähnten Gleichgewicht stammt, da man sonst eine Reaktion

$$3\ CoC_2O_4 \longrightarrow 2\ Co^{3+} + 2\ CO + 2\ O^{2-}$$ annehmen müßte.

Wie nun David /5/ gezeigt hat, wird bei maximaler Zerfallsgeschwindigkeit (bei isothermer Temperaturführung) auch die größte Menge an Kohlenmonoxid freigesetzt. Dies legt nahe, daß der primäre Reaktionsschritt die Bildung von Kobalt(II)-oxid, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ist:

$$CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO + CO_2$$

Führte er die Zersetzung bei niederer Temperatur durch, so war der Kohlenmonoxid-Anteil geringer: das Kohlenmonoxid hatte also, bildlich gesprochen, mehr Zeit Kobalt(II)-oxid zu reduzieren; steigerte er die Temperatur auf Werte, die keine weitere Beschleunigung der Zersetzung mehr bewirkte, so nahm der Kohlenmonoxid-Anteil trotzdem ab: das Kohlenmonoxid hatte entsprechend der höheren Temperatur eine größere Reduktionswirkung.

Weitet man diese Überlegung auf den unterschiedlichen Zerfall beider Modifikationen aus, so führt dies zu folgenden Aussagen:

1) Der erste Reaktionsschritt ist für beide gleich:
$$\alpha,\beta - Co\ C_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow \alpha,\beta\ CoC_2O_4 + 2\ H_2O$$
2) Die primären Zerfallsprodukte beim zweiten Reaktionsschritt sind stöchiometrisch gleich:
$$\alpha,\ \beta - CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO + CO_2$$
3) Die kristalline Feinstruktur des gebildeten Kobalt(II)-oxids muß je nach der Modifikation des Oxalats aus dem es hervorgeht unterschiedlich sein, und zwar so, daß
4) das aus dem Zerfall des α-Oxalats gebildete Kobalt(II)-oxid rascher in Kobalt (II,III)-oxid und elementares Kobalt disproportioniert und daß dieser erhöhte Kobalt(II,III)-oxid-Anteil
5) eine geringere Temperaturabhängigkeit gegenüber der Reduktion durch Kohlenmonoxid bewirkt.

Zu den gleichen Resultaten würde aber auch die mechanistisch davon völlig verschiedene Überlegung Lagiers /4/ führen, wenn man sie auf den unter-

schiedlichen Zerfall beider Modifikationen bezieht.
Lagier postuliert hierzu zwei verschiedene Reaktionswege,

A) $CoC_2O_4 \longrightarrow Co + 2\ CO_2$

B) $CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO + CO_2$

wobei beide konkurrierend auftreten können und bei der Reaktion A) bevorzugt hexagonales Kobalt als feste Phase auftritt.
Für den unterschiedlichen Zerfall beider Modifikationen gelten nun folgende Überlegungen:

1) Bei der thermischen Zersetzung unter Helium laufen im zweiten Reaktionsschritt bei beiden Modifikationen beide Reaktionsweg,A und B, gleichzeitig ab.
2) Das Verhältnis von A zu B ist von der Heizrate m und/oder $T_{max\ 2}$ abhängig und zwar so, daß
3) mit steigendem m und/oder $T_{max\ 2}$ bei der β - Modifikation der Anteil von Schema A am Bruttoresultat der Reaktion proportional stärker ansteigt.

Es kann mit den vorliegenden Meßergebnissen nicht entschieden werden, ob der Ausgangstheorie Davids oder Lagiers der Vorzug gegeben werden soll, oder,worauf auch Lagier selbst hinweist, neben A) und B) noch ein Anteil C) hinzutritt, der in einer Folgereaktion

$$CoO + CO \longrightarrow Co + CO_2$$

ebenfalls Kobalt und Kohlendioxid entstehen läßt.
Es ist jedoch gesichert, daß der Zerfall des monoklinen α -Kobalt(II)-Oxalatdihydrats sich von dem der orthorhombischen β - Modifikation bezüglich seiner Temperaturabhängigkeit des Quotienten [Kobaltoxid] /[Kobalt] signifikant unterscheidet.
Leider enthält auch der zweite Reaktionsschritt noch einen Anteil der Reaktion

$$CoC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CoC_2O_4 + H_2O,$$

der zudem, wie aus der Abhängigkeit der Molflächen des ersten Reaktionsschritts von der Heizrate hervorgeht, auch von m abhängt, so daß keine mathematischen Auswertungen der Kurven zur Ermittlung der Aktivierungsenergie, des Frequenzfaktors und der Reaktionsordnung durchgeführt werden können, jedoch ist zu vermuten, daß sich beide Modifikationen in beiden Reaktionsschritten in allen drei Größen unterscheiden.

EGA-Untersuchungen unter Stickstoff

Wird Wasserstoff oder Helium als Trägergas verwendet, so besitzen alle abgespaltenen Gase eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als das Trägergas.

Bei der Verwendung von Stickstoff kann jedoch ein Vorzeichenwechsel des EGA-Signals beobachtet werden. Daraus kann anhand des Diagramms Abb. 8 geschlossen werden, daß die Temperatur in der WLZ höher als 560 K ist, da erst bei darüberliegenden Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf größer ist als die von Stickstoff.

Weiterhin kann ausgesagt werden: die Wärmeleitfähigkeit von Kohlenmonoxid ist bei der Arbeitstemperatur der WLZ größer,als die von Kohlendioxid, jedoch kleiner als die von Stickstoff. Da nun das zweite EGA-Signal stets mit einem Vorzeichen erscheint, das eine geringere Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgases anzeigt, erfolgt also die Abgabe von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei der 2. Zerfallsstufe simultan, wobei der Kohlendioxid-Anteil das Vorzeichen des EGA-Signals bestimmt.

Im Gegensatz zu den Aufnahmen unter Helium besitzt das erste EGA-Signal kein erkennbares Maximum, sondern bildet ein breites Plateau aus, das sich über einen erheblichen Temperaturbereich erstreckt. Daraus kann geschlossen werden, daß in der Zuleitung vom Ofen zur WLZ Wasserdampf kondensiert, wodurch das Trägergas wasserdampfgesättigt ist,bis alle kondensierte Feuchtigkeit wieder aus den Leitungen verdampft ist. Es ist deshalb nicht sinnvoll, dieses erste Signal auszuwerten.

In der zweiten Zerfallsstufe sind zwischen beiden Modifikationen wieder Unterschiede sichtbar. Die jeweiligen Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

1) α - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Heizrate : + 2 K/min	Einwaage : 93,0 mg
Auswaage : 33,5 mg	Auswaage in% d.E.: 36,02
T_{max2} : 621 K	RI : 1821
MM [Mol/K]: ,598	Mfl.[cm^2/Mol] 73,5
DTA : F [cm^2/mMol]	8,23

2) β- $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Heizrate : + 2 K/min	Einwaage : 92,8 mg
Auswaage : 33,9 mg	Auswaage in % d.E.: 36,53
T_{max} : 635 K	RI : 1811
MM [Mol/K]: 8,132	Mfl [cm^2/mMol] 67,958
DTA : F [cm^2/mMol]	7,93

Abb. 33

Thermischer Zerfall von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ im Stickstoffstrom

α - Modifikation

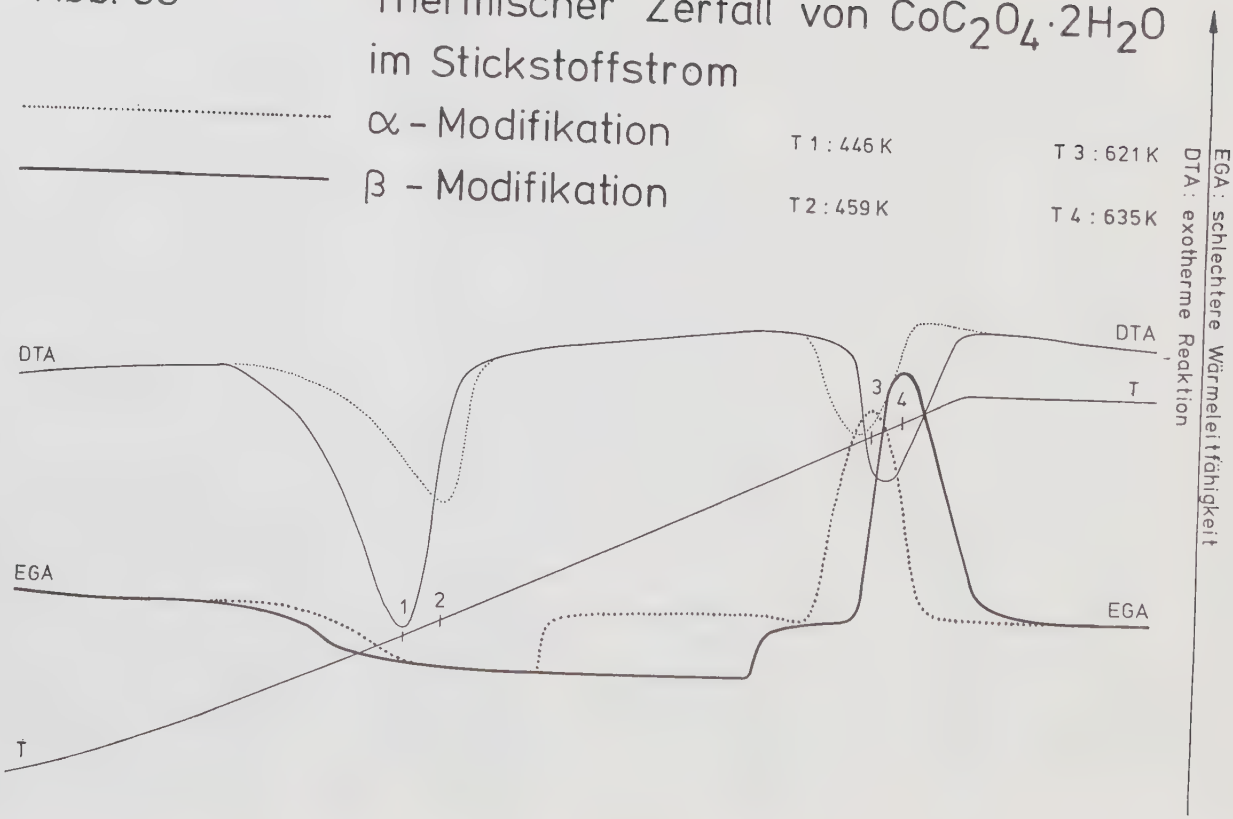
β - Modifikation

T 1 : 446 K

T 2 : 459 K

T 3 : 621 K

T 4 : 635 K



Röntgenographische Untersuchung des festen Rückstands

Untersucht man die festen Rückstände der Oxalatzersetzung in Stickstoff röntgenographisch, so fällt bei der Probe des α - Kobalt(II)-oxalatdihydrats auf, daß im Gegensatz zum vergleichbaren Helium-Produkt typische Reflexe von Kobalt(II)-oxid fehlen, dafür aber die von Kobalt(II,III)-oxid auftreten. Es wäre denkbar, daß der etwas höhere Wert von $T_{max\ 2}$ sowie die langsamere Abkühlung unter N_2 die Umwandlung

$$4\ CoO \longrightarrow Co_3O_4 + Co$$

fördert, wenn dieses Oxid aus dem Zerfall der α - Modifikation hervorgeht.

Bei der Aufnahme der β- Modifikation treten im Gegensatz zum Helium-Produkt Reflexe auf, die sich kubischem Kobalt zuordnen lassen. Dies könnte aufgrund der bei höheren Temperaturen stattfindenden Umwandlung

$$Co_{hex} \rightleftharpoons Co_{kub}$$

denselben Grund haben, wie das bei der α - Modifikation beschriebene Auftreten der Kobalt (II,III)-oxid Reflexe. Daneben tauchen wie unter Helium Reflexe des kubischen Kobalt(II)-oxids auf.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen bei gleicher Heizrate unter Helium, so fällt auf:

1) Für beide Modifikationen liegen die $T_{max\ 2}$- Werte etwas höher
2) Die Auswaagen (in % der Einwaage) liegen insgesamt etwas unter den bei Helium gefundenen. Die Auswaage der α-Modifikation ist, wie auch unter Helium, bei je derselben Heizrate etwas größer als die der β -Modifikation.
3) Die maximale Molgeschwindigkeit ist, wie unter Helium, für die α - Modifikation größer.
4) In der Relation der Molflächen tritt eine Umkehr auf, die Molfläche der α - Modifikation ist unter Stickstoff größer als die der β- Modifikation.

Diese vier Punkte können wie folgt gedeutet werden:

zu 1) Durch das höhere Molekulargewicht des Trägergases ist die Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte stärker behindert, wodurch die T_{max}- Werte erhöht werden.

zu 2) Wie bei Kupferoxalat ist auch hier ein Schichtdickeneffekt erkennbar, jedoch wesentlich weniger ausgeprägt.

zu 3) Am grundsätzlichen Reaktionsablauf ändert sich beim Übergang von Helium zu Stickstoff als umgebende Atmosphäre nichts.

zu 4) Gemäß der größeren Auswaage und der gefundenen Reflexe von unzersetztem Kobalt (II)-oxid ist bei der β - Modifikation der Kohlenmonoxidanteil am Reaktionsgas größer; wie eingangs gezeigt wurde, wirkt sich dies auf die Größe des EGA-Signals negativ aus.

TG/DTG/DTA-Untersuchungen an der Luft

Von beiden Modifikationen wurden thermogravimetrische Untersuchungen an der Luft gemacht, wobei sich drei Effekte bemerkbar machten:

1) Wie bei den EGA-Untersuchungen fand man auch hier die gleichen qualitativen Unterschiede zwischen beiden Modifikationen.

	α -$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$			β - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$		
$T_{max\ 1}$	493 K	$T_{max\ 2}$	538 K	$T_{max\ 1}$	504 K	$T_{max\ 2}$	553 K

2) Die Entwässerung erreicht ihre Maximaltemperatur später als in anderen Atmosphären. Das dürfte damit zusammenhängen, daß bei der Verwendung der Preßluft als Spülgas ein merklicher Wasserdampfpartialdruck herrscht, der die Wasserabgabe in den Gasraum erschwert.

3) Die Temperaturmaxima der zweiten Zerfallstufe werden viel früher als bei der Verwendung inerter Atmosphären erreicht, die DTA zeigt eine schlagartig einsetzende stark exotherme Reaktion an. Die Reaktion ist so heftig, daß Substanz aus dem Probentiegel geschleudert wird, so daß die TG-Messung nicht mehr quantitativ verwertbar wird.

Daraufhin wurde beim Kupferoxalat der Probentiegel mit einem gelochten Deckel bedeckt. Dabei trat ein sehr interessanter Effekt auf:
Bei der thermischen Zersetzung der Probe (α - Modifikation) läuft zunächst alles wie gewohnt ab, einschließlich des steilen Anstiegs der DTG- und DTA-Kurve bei 538 K. Dann verlangsamt sich die Reaktion stetig, bis die DTG-Kurve bei 613 K ein zweites Minimum erreicht; die TG-Kurve läßt die Existenz von Kobalt(II)-Karbonat vermuten. Nun steigt die DTG-Kurve wieder rasch an und erreicht bei 636 K ihr drittes Maximum; gleichzeitig erreicht die DTA-Kurve das Maximum eines großen, gut ausgeprägten endothermen Signals. Der Gewichtsverlust schreitet nun rasch fort, bis die TG-Kurve das Niveau

von Kobalt(II)-oxid erreicht hat. Dann steigt sie langsam aber stetig bis zum Niveau von Kobalt (II,III)-oxid wieder an. Dies legt folgenden Reaktionsablauf nahe:

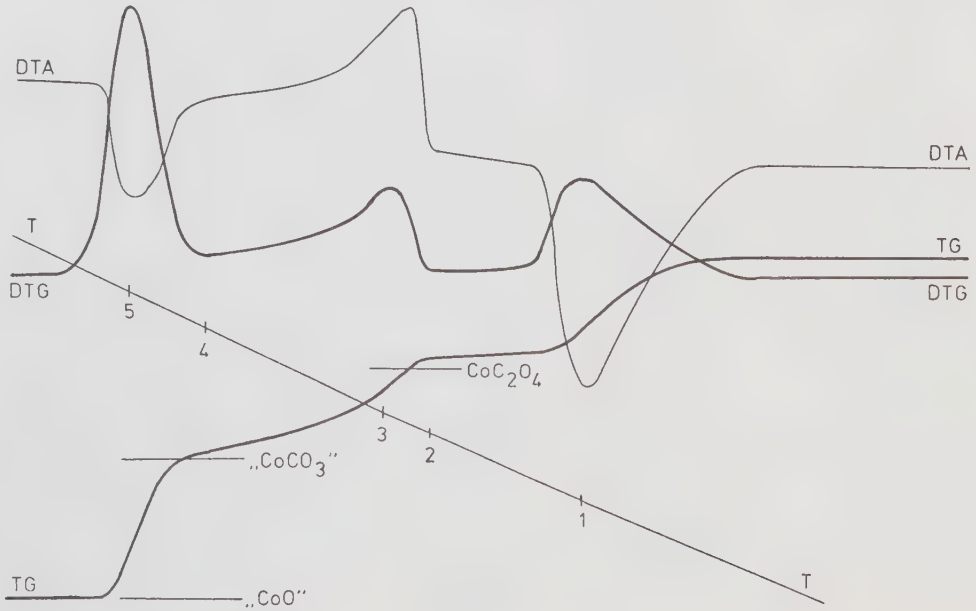
Nun wurde versucht, beim α - Kobalt(II)-oxalatdihydrat die Stufe der "Karbonat-Bildung" abzufangen, indem bis zu T_{max2}, 553 K mit m = + 2 K/min aufgeheizt wurde und sofort anschließend mit m - 2 K/min abgekühlt.
Dies gelang; die TG-Kurve sank nur knapp unter das Niveau des "Kobalt(II)-Karbonats"; DTG und DTA zeigten das Ausbleiben des dritten Reaktionsschritts an.
Die abgekühlte Probe erwies sich als dunkelgraues Pulver, das nicht wasserlöslich ist. Sie enthielt jedoch kein Karbonat, da auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure nicht die geringste Kohlendioxid-Entwicklung nachzuweisen war. Dafür konnte man in halbkonzentrierter Schwefelsäure durch Entfärben von Kaliumpermanganat-Lösung mit gleichzeitiger Kohlendioxid-Entwicklung mühelos Oxalat-Ionen nachweisen. Die Probe bestand also aus Kobaltoxid und Kobaltoxalat; die zusätzliche dritte Stufe bei 636 K mit gleichzeitigem endothermen DTA-Signal ist also wie folgt zu erklären:
Wie an der unbedeckten Probe tritt bei 538 K durch die über der Probe stehende Luft die Oxidation des Oxalats ein:

dadurch wird jedoch die Luft aus dem nunmehr fast geschlossenen Probenraum verdrängt und die exotherme Bildung des Kobalt (II,III)-oxids, die den Zerfall schon bei dieser niedrigen Temperatur aufrecht erhält /7/, gestoppt.
Für die Annahme Garns und Kesslers, daß die exotherme Bildung von Kobalt (II,III)-oxid für die Senkung von T_{max2} verantwortlich ist, spricht auch, daß unter denselben Bedingungen im Falle des Kupferoxalats, wo das Kupfer seine ursprüngliche Oxidationsstufe beibehält, dieser Effekt nicht auftritt. (Siehe dazu S. 27 f.).

Abb. 34

Thermischer Zerfall von α-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ an der Luft

Scheinbares Auftreten von $CoCO_3$ als intermediäres Zerfallsprodukt bei eingeschränkter Diffusion der Reaktionsgase. T 1 : 493 K T 2 : 538 K T 3 : 553 K T 4 : 613K T 5 : 636 K



DTG: Gewichtszunahme / Zeit

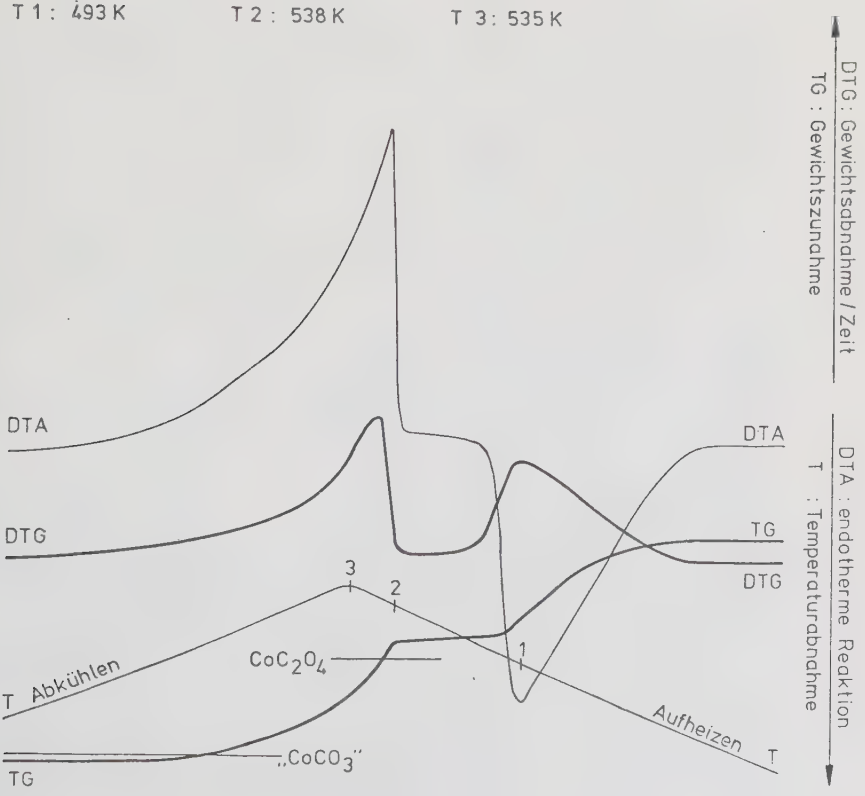
TG: Gewichtszunahme

DTA: endotherme Reaktion

T: Temperaturabnahme

Abb. 35
Partieller Thermischer Zerfall von $\alpha - CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ an der Luft

bei eingeschränkter Diffusion der Reaktionsgase



Nun schreitet die Zersetzung in einer Atmosphäre aus Kohlendioxid, die zunehmend mit Kohlenmonoxid angereichert wird, wesentlich langsamer fort, bis schließlich bei 613 K eine Temperatur erreicht wird, oberhalb der der Zerfall allein durch die Zufuhr thermischer Energie wieder lebhaft wird. Daß dieses DTG-Minimum gerade an einem Punkt liegt, an dem die TG-Kurve das Niveau von Kobalt(II)-Karbonat erreicht, ist durch die zufälligen Gegebenheiten aller den Zerfall beeinflussenden Größen bedingt.

Obwohl auch Garn und Kessler /7/ mit einer ähnlichen Versuchsanordnung das Niveau von Kobalt(II)-oxid erreicht haben, ist dennoch zu vermuten, daß am tiefsten Punkt der TG-Kurve ein Gemisch aus Kobalt(II,III)-oxid, Kobalt(II)-oxid und elementarem Kobalt vorliegt, das das Gewicht der entsprechenden Menge reinen Kobalt(II)-oxids aufweist. Es ist keineswegs einsichtig, daß in einem offenen Tiegel unter Stickstoff das relativ leicht abdiffundierende Kohlenmonoxid, das beim Zerfall des Oxalats entsteht, auf das gleichzeitig entstehende Kobalt(II)-oxid stärker reduzierend einwirkt als in einem System, in dem das Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen einen viel intensiveren Kontakt mit dem Kobaltoxid hat. Daß bei einem Zerfall in selbsterzeugter Atmosphäre im festen Rückstand Kobalt(II)-oxid röntgenographisch nachgewiesen werden kann, ist keineswegs verwunderlich, solange nicht nur elementares Kobalt vorliegt.
Die oben beschriebenen Versuche gelingen bei gleicher Versuchsanordnung auch mit β - Kobalt(II)-oxalatdihydrat.

TG-DTG-Untersuchungen unter Argon
TG-DTG-DTA-Messungen beider Modifikationen des Kobalt(II)-oxalatdihydrats bieten das gewohnte Bild: Die α-Modifikation liegt mit T_{max1} deutlich über der T_{max1} der β - Modifikation, mit T_{max2} ebenso eindeutig darunter.
Der Gewichtsverlust beginnt fast unmerklich bei Temperaturen gegen 390 K und erreicht bei ≈470 K, je nach Modifikation, sein erstes Maximum an Umsatz pro Zeit. Danach verlangsamt er sich deutlich ohne je zum Stillstand zu kommen, wird jedoch bei Erreichen des jeweiligen Niveaus des wasserfreien Kobalt(II)-oxalats deutlich am langsamsten. Danach wird die Gewichtsabnahme pro Zeit etwas größer. Für die α - Modifikation wird sie dann ab ca. 600 K erheblich und erreicht bei 624 K ein zweites Umsatz-Maximum. Ab ca. 638 K bleibt das Gewicht konstant auf einem Niveau zwischen Kobalt(II)-oxid und elementarem Kobalt. Bei der β - Modifikation ist, wie auch bei den entsprechenden EGA-Aufnahmen sichtbar ist, die "Anlaufphase" zum zweiten Maximum

Abb. 36 Thermischer Zerfall von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ unter Argon

..... α - Modifikation T 1 : 466 K T 4 : 624 K

——— β - Modifikation T 2 : 481 K T 5 : 635 K

T 3 : 541 K T 6 : 653 K

mit einer höheren Zerfallsrate verbunden. Bei 623 K wird der Gewichtsverlust erheblich und erreicht bei 635 K sein Umsatzmaximum. Die Reaktion ist bei ca 653 K abgeschlossen.
Die röntgenographische Untersuchung bietet qualitativ dasselbe Bild wie bei den entsprechenden Aufnahmen der EGA-Rückstände der Zersetzungen unter Stickstoff.

Heizguinier-Untersuchungen unter Argon
Von beiden Modifikationen wurden Heizguinier-Aufnahmen unter Argon angefertigt. Da, wie bereits beim Kupferoxalat erwähnt, dieses Argon jedoch nicht völlig frei von Sauerstoffresten war und die entwässerten Produkte keine Röntgenreflexe geben, kann anhand dieser Aufnahmen lediglich festgestellt werden, daß beide Modifikationen bis zur ersten Zersetzungsstufe jeweils keine röntgenographisch erkennbaren Veränderungen erleiden.

2.4 Kobalt(III)- hexammintetrahydrat

2.4.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Titelverbindung enthält man durch Umsetzung von Kobalt (III)-hexamminhydroxid mit Oxalsäure in wässeriger Lösung als schwerlösliches, feinkristallines orangerotes Pulver. Die quantitative Analyse aller die Verbindung bildenden Elemente weicht um maximal 0,2% vom errechneten Wert ab.

Röntgenographische Daten
In der Literatur werden keine röntgenographischen Daten des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats angegeben.
Eine Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung zeigt zwanzig verwertbare Reflexe, eine Guinier-Aufnahme mit $Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung ergibt zusätzliche fünfzehn Reflexe, insgesamt also fünfundvierzig. Nun wurde in der ASTM-Kartei nach der Hanawalt-Methode anhand der d-Werte und Intensitäten der drei intensivsten Reflexe nach ähnlichen Röntgenspektren gesucht. Hierbei ergab sich, daß das natürlich vorkommende Kobalt-Mineral Erythrit, $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$, ein sehr ähnliches Reflex-System zeigt (ASTM 11-626). Es erwies sich als möglich, mit dessen kristallographischen Daten sämtliche fünfundvierzig Reflexe der Guinier-Aufnahme zu indizieren. Es ist

demnach also sehr wahrscheinlich, daß Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat ebenfalls monoklin kristallisiert.

Magnetische Eigenschaften von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat
In Übereinstimmung mit der Literatur /56/ zeigt die Verbindung diamagnetisches Verhalten. Es handelt sich also um einen Co^{3+}-Low-spin-Komplex.

Eigene Messung : $\chi_{Mol/Co^{3+}}$: -79,4 · 10^{-6} cm^3/Mol

W.Biltz : $\chi_{Mol/Co^{3+}}$: -76 · 10^{-6} cm^3/Mol

nach Pascal berechneter Wert:

$\chi_{Mol/Co^{3+}}$: -78 · 10^{-6} cm^3/Mol

UV-Reflexionsspektrum von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat.
Die beiden spinerlaubten Übergänge von $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ und von $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ sind gewöhnlich im Sichtbaren und im UV zu beobachten, die spinverbotenen Übergänge im nahen IR und im Sichtbaren. Die spinverbotenen Übergänge liefern aufgrund ihrer wesentlich geringeren statistischen Häufigkeit deutlich schwächere Banden.

		Literaturwerte /50/	
Elektronenübergang	gefunden	gefunden	berechnet
$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$	21277 cm^{-1}	21100 cm^{-1}	21200 cm^{-1}
$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$	29411 cm^{-1}	29600 cm^{-1}	29600 cm^{-1}
$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$	13514 cm^{-1}	13400 cm^{-1}	13500 cm^{-1}
$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	-	17000 cm^{-1}	17700 cm^{-1}

Daraus ergibt sich ein 10 Dq-Wert von 22876 cm^{-1}, die Literaturangaben für den 10 Dq-Wert des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Ions liegen zwischen 22800 und 23000 cm^{-1} /51/, /52/

IR- und Ramanspektren
IR-Spektrum des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats
Nach Nakamoto /27/ lassen sich die Ammoniak-Schwingungen oktaedrisch koordinierten Hexamminkomplexe mit einem einfachen 1 : 1 Modell (d.h. $Co\text{-}NH_3$) hinreichend beschreiben. Die Normalschwingungen eines solchen

Modells können gut anhand eines tetraedrischen Z X A_3-Moleküls beschrieben werden. Dabei werden folgende sechs Schwingungen erwartet:

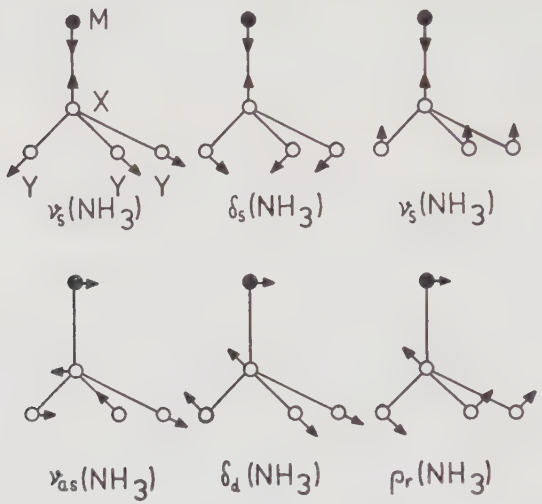


Abb. 37 Normalschwingungen eines tetraedrischen Z X Y_3-Moleküls. (Bandenzuordnung für eine Me-NH_3 Gruppe).

Aufgrund der dabei auftretenden C_{3v}-Symmetrie sind sämtliche Schwingungen sowohl IR- als auch ramanaktiv.
Terrasse et al./53/ untersuchten eingehend acht Kobalt(III)-hexammin-Komplexe und zwar die der Anionen I^-, Br^-, Cl^-, F^-, ClO_4^-, SiF_6^{2-}, BF_4^- und PF_6^-, dabei fanden sie im Bereich zwischen 300 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} Banden der Schwingungsrasse F_{1u}, die sie wie folgt bezeichneten:

Schwingung	Grenzwerte [cm^{-1}]
6	318 - 339 cm^{-1}
5	478 - 500 cm^{-1}
8	795 - 875 cm^{-1}
2	1300 - 1358 cm^{-1}
4	1590 - 1655 cm^{-1}
1	3150 - 3270 cm^{-1}
3	3200 - 3335 cm^{-1}

ferner eine Bande der Schwingungsrasse F_{2g} bei $\sim$ 240 cm^{-1}.

Sie trafen folgende Feststellungen: in umgekehrter Reihenfolge der oben angeführten Anionen nehmen die Frequenzen ν_1 und ν_3 ab. ν_5 ist die Bande der Me-N-Schwingung, sie zeigt, je nach Anion, beträchtliche Intensitätsunterschiede. Beim Chlorid ist sie so schwach, daß sie verschiedenen Autoren ganz entging, beim Bromid und Iodid ist sie schwach, beim Fluorid und den anderen Anionen ist sie gut ausgebildet. Gemäß dem Pauling'schen Elektronegativitätsprinzip erzeugt die ν_5-Schwingung keine merkliche Änderung des Dipolmoments im Hexamminiodid, da die Me-N-Bindung dort nicht polar ist. Die Ladung jedes H-Atoms beträgt also + $\frac{1}{6}$, wird aber durch die sehr leicht deformierbare Elektronenhülle des Iodid-Ions kompensiert. Wird Iodid durch ein weniger leicht polarisierbares Ion ersetzt, wird der Elektronentransport von den Stickstoff- zu den Wasserstoff-Atomen erleichtert und die Me-N-Bindung polarisiert. Dadurch kann der Intensitätszuwachs der ν_5-Bande erklärt werden.

ν_1 und ν_3 sind umso schlechter getrennt, je höher ihre Frequenz liegt; dabei ist es gleichgültig, ob diese Verschiebung von einer Änderung des zentralen Metallions herrührt (z.B. durch den Austausch von Co^{3+} gegen Rh^{3+}) oder von einem Austausch der Anionen. Der erste Effekt rührt daher, daß die Kopplung der Eigenschwingungen der sechs NH_3-Moleküle umso stärker wird, je stärker ihre Bindung zum Metall ist; der zweite ist darauf zurückzuführen, daß die N-H-Schwingungen umso weniger gekoppelt sind, je weniger das Anion polarisierbar ist.

Die Kristallstruktur kann prinzipiell die Werte der Frequenzen verändern, jedoch ist dieser Effekt nicht von dem des Anionenwechsels zu trennen. Modifikationsänderungen könnten auch die Frequenzen vervielfachen durch Kopplung der Schwingungen der verschiedenen Molekülionen innerhalb des Kristalls. Jedoch konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Man findet z.B. nicht mehr Ammoniak-Banden in den Spektren des monoklinen Kobalt(III)-hexamminchlorids und des orthorhombischen Bromids als in den Spektren des kubischen Iodids, Perchlorats oder Fluoborats. Die Autoren berechnen fünfzehn IR-aktive Schwingungen für ein $Me(NH_3)_6^{x+}$-Ion, von denen sie durch Kombination verschiedener Verbindungen insgesamt zwölf beobachten konnten. Wieso die restlichen drei nicht gefunden werden können und nicht alle beobachteten Schwingungen in allen Metall-hexamminkomplexen auftreten, wird nicht erklärt.

Nakamoto gibt für Kristallwasser Banden im Bereich von 3550-3200 cm^{-1}, 1630 - 1600 cm^{-1} und 600 - 300 cm^{-1} an, für Koordinationswasser

zwei Banden zwischen 1012 und 965 cm^{-1} und drei zwischen 880 und 650 cm^{-1}, wobei die letzteren empfindlich sind gegenüber Veränderungen der Stärke der Koordinationsbindungen und der Wasserstoffbrücken im Metall. Er weist darauf hin, daß in IR-Spektren keine definierte Grenze zwischen Kristallwasser und Koordinationswasser erkennbar ist.
Die Schwingungsmöglichkeiten des Oxalations wurden bereits in vorangegangenen Kapiteln ausführlich erläutert. Hier gilt prinzipiell dasselbe.
Das IR-Spektrum des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat zeigt fünfzehn Banden oder Schultern, von denen elf mit einiger Sicherheit zugeordnet werden können. Hierbei tritt vielfach eine Überlagerung von zwei oder mehr Banden auf.

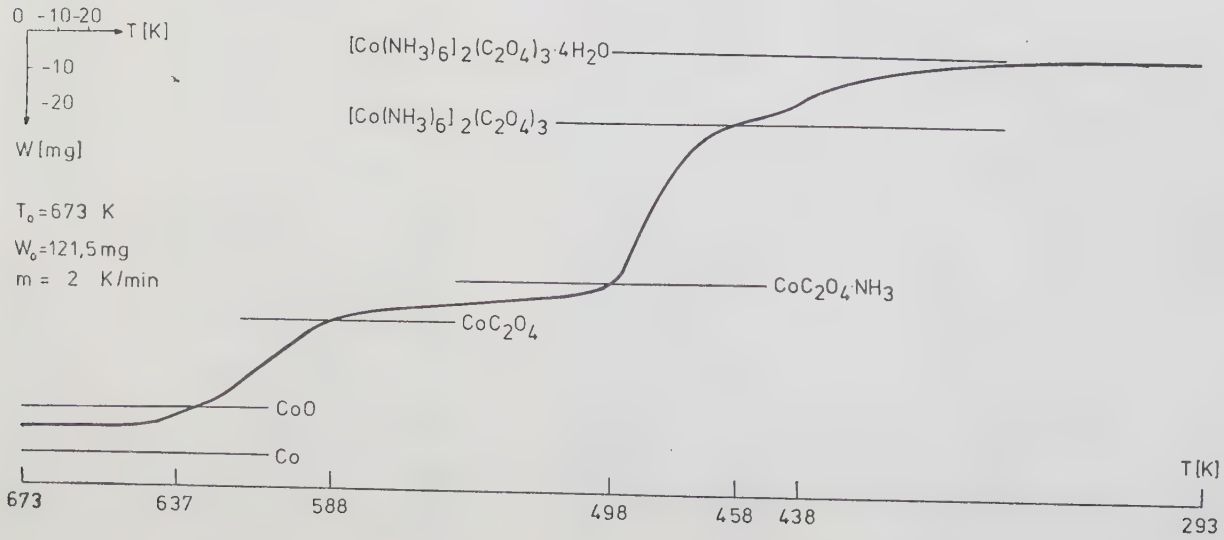
FIR-Spektrum
Barrow et al./54/ vermaßen als erste den FIR-Bereich von Metallamminen. Sie fanden eine schwache Bande bei 500 cm^{-1} und eine starke bei 330 cm^{-1}, die sie der (Co-N)-Schwingung zuordneten. Powell und Sheppard /55/ veröffentlichten zur selben Zeit ihre Meßergebnisse, wobei sie aber im Gegensatz zu Barrow et al. die (Co-N)-Schwingung bei 502 cm^{-1} einordneten.

Die Messungen von Sacconi et al. /56/, bestätigt auch durch Shimanonchi und Nakawaga /57/ sowie durch Terrasse et al., führte zu der heute gültigen Ansicht, daß die Co-N-Valenzschwingung nahe bei 500 cm^{-1} liegt, während die N-Co-N-Deformationsschwingung bei 330 cm^{-1} auftaucht.
Das Kobalt(III)-hexamminoxalat zeigt zwischen 500 und 200 cm^{-1} fünf Banden, von denen gemäß den obigen Theorien eine dem Oxalation, vier dem koordinierten Ammoniak zugeordnet werden können.

Ramanspektrum
Das Ramanspektrum zeigt zwölf Banden zwischen 3770 und 370 cm^{-1}, hiervon konnten acht zugeordnet werden; die Bestimmung der genauen Lage ist durch den Maßstab $\sim$ 6 mm = 50 WZ unsicher.
Da die Zuordnung von ν_4 im IR-Spektrum und ν_{11} im Ramanspektrum unsicher ist, und weiter keine Koinzidenz auftritt, ist zu vermuten, daß das Oxalat-Ion in der vorliegenden Verbindung hochsymmetrisch und eben gebaut ist (D_{2h}-Symmetrie). Es muß offen bleiben, wieso die symmetrische Ammoniak-Deformationsschwingung nicht im Ramanspektrum auftritt.
Die vorliegenden Untersuchungen ergeben also, daß Kobalt(III)-hexammin-

Abb. 38

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ bei progressiver Temperaturführung unter Helium



oxalattetrahydrat monoklin kristallisiert. Es baut sich aus oktaedrischen $[Co(NH_3)_6]^{3+}$- Ionen und eben Oxalat-Ionen mit D_2h-Symmetrie auf und bindet vier Mol Kristallwasser pro Formeleinheit.

2.4.2 Der thermische Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats

Kekedy et al. beschreiben den thermischen Zerfall des Kobalt(III)-hexammin-oxalattetrahydrats in Ammoniak-Atmosphäre durch die Interpretation einer thermogravimetrischen Messung. Dabei postulieren sie vier Zwischenprodukte nämlich $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$, $CoC_2O_4 \cdot NH_3$, CoC_2O_4 und Co_3O_4, als Endprodukt geben sie elementares Kobalt an. Eigene Untersuchungen zeigten, daß bei thermogravimetrischen Messungen unter Stickstoff und Argon der Zerfall in drei Stufen abläuft, die jeweils ineinander übergehen. EGA- und DTA-Messungen unter Stickstoff, Helium, Wasserstoff und Sauerstoff führen zum selben Resultat.

Um den verhältnismäßig komplizierten Zerfall besser erklären zu können, wurden neben den üblichen Verfahren mit progressiver Temperaturführung (TG, DTG, DTA, EGA und Heizguinier) isotherme Zersetzungen in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Spektroskopische und zum Teil auch magnetische Untersuchungen der Produkte erwiesen sich neben den üblichen analytischen und röntgenographischen Kontrollen als unabdingbar bei der Charakterisierung der Produkte.

2.4.2.1 Isotherme Zersetzung

Isotherme Zersetzung unter Ammoniak

Um die Hypothese der Entstehung eines wasserfreien Kobalt(III)-hexammin-oxalats bei 383 K unter Ammoniak zu prüfen, wurde Kobalthexamminoxalat-tetrahydrat eingewogen, die Probe im Röhrenofen unter strömendem Ammoniak auf 383 K erhitzt und bei dieser Temperatur vierzig Stunden gehalten, die Auswaage lag 0,57% über dem theoretischen Wert für das wasserfreie Produkt. Entsprechend fand man auch bei der Elementaranalyse Werte, die für Stickstoff und Kohlenstoff unter den theoretischen lagen:

Elementaranalyse von Kobalt(III)-hexamminoxalat

Element	gefunden	berechnet
C	12,18%	12,29%
N	28,61%	28,67%
H	7,45%	6,19%

Das Reflexionsspektrum zeigt vier Elektronenübergänge, aus denen der 10 Dq-Wert zu 22 500 cm^{-1} berechnet werden kann. Die Entfernung des Kristallwassers bewirkt also verglichen mit der Ausgangssubstanz eine geringfügige Destabilisierung des Komplexes.

IR-Spektrum von Kobalt(III)-hexamminoxalat

Das IR-Spektrum zeigt, verglichen mit der Ausgangssubstanz, signifikante Unterschiede: zwei Schultern und eine Bande verschwinden, zwei Schultern und fünf Banden treten neu hinzu. Von den neunzehn Schultern und Banden konnten vierzehn zugeordnet werden.
Im FIR-Spektrum tritt im Bereich zwischen 500 und 200 cm^{-1} eine Bande neu auf, zwei fallen dafür weg. Zwischen 200 und 100 cm^{-1} verschwinden zwei Banden, die Hauptabsorptionsbande bei $\sim$ 160 cm^{-1} zeigt eine völlig andere Feinstruktur.

Von den bei C_2V-Symmetrie zu erwartenden zehn IR-Banden des Oxalat-Ions wurden acht gefunden, die zugeordnet werden konnten, davon treten fünf auch im Ramanspektrum auf.
Im Ramanspektrum treten zwischen 3770 und 370 cm^{-1} siebzehn Banden auf, von denen sieben dem Oxalat-Ion und vier NH_3-Schwingungen zugeordnet werden konnten. Von den sechs nicht zugeordneten Banden sind zwei IR-aktiv. Durch die Koinzidenz von fünf eindeutig zuzuordnenden Oxalat-Banden wird offensichtlich, daß hier das Alternativ-Verbot nicht eingehalten wird, so daß das Oxalat-Ion in C_2V-Symmetrie vorliegt, also gegenüber dem freien Oxalat-Ion eine Symmetrieerniedrigung eintritt. Offensichtlich bewirkt der Wasserverlust der Ausgangsverbindung eine Verzerrung des Oxalat-Ions.

Isotherme Zersetzung von Kobalt(III)-hexamminoxalat unter Ammoniak bei höheren Temperaturen.
Nachdem das von Kekedy et al. postulierte wasserfreie Kobalt(III)-hexamminoxalat gefunden wurde, wurde die Temperatur erhöht. Aus zahlreichen Vorversuchen erwiesen sich Werte zwischen 430 K und 470 K als besonders günstig zur Darstellung violett gefärbter Zerfallsprodukte.

Das Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat ($\sim$ 1 g) wurde drei Tage in strömendem Ammoniak auf 448 K erhitzt. Die Auswaage betrug 51,07% der Einwaage, das Reaktionsprodukt war rötlich-violett gefärbt. Es wird im folgenden näher charakterisiert.

Aus den Analysen folgt als beste Näherung die Summenformel 4 CoC_2O_4 · 5 NH_3. Die gemessene Auswaage stimmt unter dieser Voraussetzung um besser als 0,1 ‰ (!) mit der theoretisch zu erwartenden Auswaage überein.

Das IR-Spektrum von 4 CoC_2O_4 · 5 NH_3 zeigt im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} zweiundzwanzig Banden bzw. Schultern. Mit der Annahme, daß der Ammoniak auf zwei verschiedene Weisen gebunden ist und dem Vergleich mit den Spektren von β-CoC_2O_4 · 0,1 H_2O und β-CoC_2O_4 · 2 H_2O, lassen sich davon siebzehn zuordnen. Drei der nicht zuordenbaren Banden haben eine Entsprechung im Spektrum des β - CoC_2O_4 · 0,1 H_2O.
Wie bereits gezeigt wurde, weist der koordinativ gebundene Ammoniak im Bereich zwischen 3000 und 3400 cm^{-1} eine symmetrische und eine asymmetrische Valenzschwingung auf. Diese Schwingungen sind im vorliegenden Fall in ein Quartett aufgespalten. Folgerichtig zeigen auch die Ammoniak-Deformationsschwingungen und die Ammoniak-Rocking-Schwingung jeweils eine Schulter. Zwischen 500 und 520 cm^{-1} überlagern sich vier Schwingungen, so daß hier nur eine summarische Zuordnung möglich ist. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die (Co-O) Schwingung in dem Bereich liegt, bei dem sie auch beim β- Kobalt(II)-Oxalatdihydrat liegt, das heißt, daß der Me-O-Abstand etwa gleich ist und nicht wie beim wasserarmen Kobalt (II)-oxalhydrat verkürzt wird.
Andererseits zeigen die übrigen Oxalatschwingungen größere Ähnlichkeit mit denen des wasserarmen β- Kobaltoxalats, sowohl in ihrer Lage als auch in ihren Intensitätsverhältnissen. Dies ist möglicherweise eine Folge des Übergangs von der oktaedrischen zur tetraedrischen Koordination. (Wie später noch gezeigt wird, ist das Kobalt(II)-Ion in 4 CoC_2O_4 · 5 NH_3 tetraedrisch koordiniert).

Nakamoto /58/ untersuchte am Beispiel der Kobalthexamminhalogenide den Einfluß des Wertigkeitswechsels von Co^{3+} zu Co^{2+}. Hierbei fand er eine Verschiebung der symmetrischen Ammoniak-Deformationsschwingung und der Ammoniak-Rockingschwingung. Er stellte eine Verschiebung dieser Banden zwischen 135 und 165 WZ bzw. 186 und 193 Wellenzahlen fest. Im vorliegenden Beispiel findet eine Verschiebung in gleicher Richtung statt und zwar um 98 (Schulter 83) bzw. 284 (Schulter 268) WZ. Diese Unterschiede sind verhältnismäßig groß zu den von Nakamoto angegebenen, jedoch muß man berücksichtigen, daß bereits die Änderung des Anions in der Ausgangsverbindung eine Verschiebung um 24 bzw. 60 Wellenzahlen hervorruft und der Ammoniak in der Kobalt(II)-

Verbindung das Co^{2+}-Ion nicht mehr oktaedrisch umgibt. Die Ammoniak-Valenzschwingungen und die asymmetrische Ammoniak-Deformationsschwingung erfahren,wie in seinem Beispiel,keine signifikante Verschiebung.
Im Gegensatz zu den deutlichen Parallelen im IR-Spektrum weist das FIR-Spektrum nur noch sehr entfernte Ähnlichkeiten auf. Es liegt hier wie beim Vergleich von β - Kobaltoxalatdihydrat und β - Kobaltoxalat · 0,1 Wasser der Fall vor, daß sich von ähnlichen Verbindungen die IR-Spektren kaum, die FIR-Spektren jedoch erheblich unterscheiden. Zwischen 500 und 300 cm^{-1} liegen drei Banden, die in etwa zugeordnet werden können, bei kleineren Wellenzahlen beginnen die charakteristischen Gerüstschwingungen.

Als Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Daten ist festzuhalten:
Oxalat- und Kobalt-Ionen ordnen sich bei der Verbindung 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ ähnlich an wie im β - Kobaltoxalat · 0,1 Wasser, die Co-O-Bindungslängen entsprechen jedoch mehr denen des Dihydrats.
Nicht alle fünf Ammoniak-Moleküle sind gleichartig gebunden, vielmehr ist aufgrund der IR-Daten anzunehmen, daß zwei verschiedene Arten der Ammoniak-Oxalat-Bindung auftreten, es könnte z.B. der Fall sein, daß ein Teil des Ammoniaks koordinativ gebunden ist, ein anderer rein elektrostatisch durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrücken zwischen H-Atomen des Ammoniaks und O-Atomen des Oxalatsauerstoffs. Wenn koordinativ gebundener Ammoniak vorliegt, so ist die Metall-Stickstoff-Bindung annähernd gleichstark wie die Metall-Sauerstoff-Bindung, da weder bei deren Valenz - noch bei deren Deformationsschwingungen eine Aufspaltung in Dubletts zu beobachten ist.
Da zehn Oxalat-Banden zu beobachten sind, liegt das Oxalat-Ion in C_2V-Symmetrie vor, daraus ist auf einen kovalenten Metall-Sauerstoff-Bindungsanteil zu schließen.
Magnetisches Verhalten von 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$
Die analytischen und spektroskopischen Hinweise, daß das Kobalt in der vorliegenden Verbindung als Co^{2+}-Ion vorliegt, konnte durch eine temperaturabhängige Messung der magnetischen Suzeptibilität auf der Gouy-Waage bestätigt werden.
Das 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ kann aufgrund seines μ_{eff}-Werts von 4,488 B.M. eindeutig als tetraedrisch koordiniert angesehen werden.
Der Grundterm ist somit $^4A_2$.
Der 10 Dq-Wert kann berechnet werden:

$$10\,Dq = -\frac{\alpha \cdot \lambda \cdot \mu_{spin\ only}}{\mu_{eff} - \mu_{spin\ only}} = \frac{4 \cdot (-176) \cdot 3{,}873}{4{,}488 - 3{,}873} = 4433{,}5\ cm^{-1}$$

Für A_2-Grundterme ist $\alpha = 4$ /49/. Für die Spin-Bahnkopplungskonstante wurden von Figgis et al. $\lambda = -176\ cm^{-1}$ als brauchbarer Mittelwert für Kobalt(II)-highspin-Komplexe bestimmt.

Röntgenographische Untersuchung von 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Von dem vorstehend beschriebenen Präparat wurde eine Guinier-Pulveraufnahme angefertigt.

Es wurden zehn Reflexe gefunden. Aufgrund dieser wenigen Refelxe gelang es nicht, die Aufnahme nach der Methode von P.M.de Wolff /60/ mit dem Rechenprogramm nach J. Visser /61/ zu indizieren. Es wurde jedoch bemerkt, daß alle $\sin^2\vartheta$-Werte ausreichend genau der Beziehung

$$\sin^2\vartheta = 2n \cdot c \cdot \lambda^2 \text{ genügen.}$$

Dies legte die Annahme einer kubischen Symmetrie nahe. Als Mittelwertbildung der Gitterkonstante wurde a = 0,765 nm berechnet.

Damit konnten alle zehn Reflexe indiziert werden.

Isotherme Zersetzung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat bei 533 K unter Ammoniak

Kekedy et al. weisen für diesen Temperaturbereich den Obergang des wasserfreien Kobalt(III)-hexamminoxalats zu $CoC_2O_4 \cdot NH_3$ aus, dessen thermischen Zerfall sie ab 623 K angeben. Bei einem eigenen Versuch wurde die Ausgangsverbindung unter strömendem Ammoniak zwölf Stunden auf 533 K erhitzt, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und schließlich zwei Stunden mit Stickstoff gespült. Man erhält ein ferromagnetisches schwarzes Pulver. Die Auswaage lag zwischen den für Kobalt(II,III)-oxid und elementares Kobalt zu erwartenden Werten.

Die Elementaranalyse ergab einen Gehalt von: 2,61% Stickstoff, 1,12% Kohlenstoff und 0,12% Wasserstoff.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff kann nach Gmelin auf folgende Weise erklärt werden: Mit feinpulverigem Kobalt reagiert Kohlenmonoxid unter Bildung von Kohlendioxid, wobei gleichzeitig sich abscheidender Kohlenstoff unterhalb 498 K unter teilweiser Co_2C-Bildung, oberhalb unverändert aufgenommen wird. Diese Disproportionierung von Kohlenmonoxid in Gegenwart von Kobalt wurde auch von David /5/ bei der Zersetzung von Kobalt(II)-oxalatdihydrat beobachtet.

Zur Reaktion von Ammoniak mit Kobalt(II,III)-oxid bemerkt Gmelin /17/: Bei zweistündigem Erhitzen unter Ammoniak reagiert Kobalt(II,III)-oxid zu Produkten mit ~ 5,5% Stickstoff, in denen beim Kobalt(II)-oxid der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt ist (das Kobalt(II,III)-oxid kann bekanntlich als $CoO \cdot Co_2O_3$ formuliert werden).
Und zum Verhalten von Kobalt und Ammoniak /17/: Ammoniakgas wird beim Erhitzen von Kobaltpulver zersetzt, bei ca. 743 K erfolgt Nitrid-Bildung. Wasserstoff wird von Kobalt sowohl gelöst,als auch adsorbiert /17/.

Im Gegensatz zu den von Kekedy angegebenen Reaktionsstufen, deren Formulierung durch die bei Gmelin angegebene (und selbst experimentell bestätigte) Reaktion von Kobalt(II,III)-oxid mit Ammoniak ohnehin fragwürdig ist, ist folgender Reaktionsablauf anzunehmen:
In Ammoniak-Atmosphäre zerfällt bei 533 K das Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat in Kobalt, Kobalt(II,III)-oxid, Ammoniak, Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Dabei wird ein Teil des Kohlenmonoxids unter Disproportionierung zu Kohlendioxid und Kohlenstoff zersetzt. Diese Reaktion wird von dem im Reaktionsraum vorhandenen elementaren Kobalt katalysiert. Der Ammoniak zerfällt an Kobalt zu Stickstoff und Wasserstoff, mit Kobalt(II,III)-oxid reagiert er zu (nicht streng stöchiometrischen) Nitrid-Oxid-Mischkristallen und Wasserstoff. Ein Teil des nach den obigen Mechanismen gebildeten Wasserstoffs wird hierbei vom Kobalt gelöst und/oder adsorbiert.

Die Guinier-Aufnahme der festen Zersetzungsprodukte zeigt Reflexe von hexagonalem und kubischem Kobalt, sowie von Kobalt(II,III)-oxid.

Isotherme Zersetzung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat im Stickstoffstrom und an der Luft.
Erhitzt man die Titelverbindung an der Luft oder unter Stickstoff, so beobachtet man zunächst eine Farbänderung von orange nach violett, dann von violett nach schwarz.
Die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten vor allem zwei Zwecken:

1) Sie sollten darüber Aufschluß geben, bei welchen Temperaturen welche Gase in den Inertgasstrom abgegeben werden.
2) TG- und EGA-Messungen, auf die in später folgenden Kapiteln ausführlich eingegangen wird, legten die Vermutung nahe, daß in einem ersten Reaktionsschritt das Kristall-Wasser abgegeben wird und dann in einem weiteren Schritt $CoC_2O_4 \cdot NH_3$ als isolierbares Zwischenprodukt auftritt.

A) Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat wurde bei 373 K mit trockenem strömendem Stickstoff behandelt. Es wurde geprüft, ob die Ausgangsverbindung wie unter Ammoniak bei dieser Temperatur nur Kristallwasser verliert. Zum Heizen diente ein thermostatisierter Röhrenofen. Der Inertgasstrom wurde nach Überstreichen der Probe in salzsaure Natriumtetraphenylborat-Lösung ("Kalignost") eingeleitet.
Nach einer Stunde trat eine deutliche Trübung durch die Bildung schwerlöslichen Ammoniumtetraphenylborats ein.
Die Auswaage lag zu dieser Zeit 10% über der für das wasserfreie Produkt berechneten. Dies beweist, daß lange bevor das ganze Kristallwasser abgegeben wird, bereits auch Ammoniak aus dem Kobalt(III)-hexammin-oxalat-tetrahydrat abgespalten wird.

B) Qualitativer Nachweis von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.
Versuchsanordnung:
Der getrocknete Stickstoff strömte über das im Ofen in einem Schiffchen befindliche Ausgangsprodukt. Inertgas und Reaktionsgas durchperlten eine erste Waschflasche, die halb mit kalt gesättigter Bariumhydroxid-Lösung gefüllt war. Danach durchströmten die Gase eine zweite Waschflasche, in der sich alkalisch-ammoniakalische Silbernitratlösung zum Kohlenmonoxidnachweis befand.
Um eine photochemische Zersetzung des Silbernitrats zu verhindern, wurde diese Waschflasche durch Aluminiumfolie vor Licht geschützt und nur in stündlichen Abständen kurz kontrolliert. Lediglich während der entscheidenden Phase des Experiments wurde bei relativ schwacher Beleuchtung dauernd beobachtet. Hierbei wurde eine verschlossenes Erlenmeyerkölbchen daneben gestellt, das dieselbe Reagenslösung enthielt.

Nach Aufheizen auf 448 K konnte nach 30 Minuten in der ersten Waschflasche eine deutliche Trübung von ausfallendem Bariumkarbonat beobachtet werden, während die zweite Reagenslösung völlig klar blieb. Die Temperatur wurde 20 Stunden gehalten, auch nach dieser Zeit konnte keine Veränderung der zweiten Lösung beobachtet werden.
Nach Erneuerung der Reagenslösungen wurde die Temperatur auf 673 K erhöht und zwei Stunden gehalten.
Bei ca. 620 K begann in der ersten Waschflasche Bariumkarbonat auszufallen. Gleichzeitig trat in der zweiten Waschflasche eine dunkle Trübung auf. Bereits 10 min später war ihr gesamter Inhalt tief schwarz (von aus-

gefallenem feinstverteiltem Silber). Die eingangs beschriebene Vergleichslösung blieb praktisch farblos.
Das feste Reaktionsprodukt war ein stark ferromagnetisches grau-schwarzes Pulver.
Die Guinier-Aufnahme des festen Rückstands zeigte die Anwesenheit von kubischem Kobalt, kubischem Kobalt(II)-oxid sowie Kobalt(II,III)-oxid.

Eine Wiederholung des Versuchs mit demselben Temperatur-Programm, aber mit saurer Universal-Indikator-Lösung als Reagens zeigte für beide Temperaturstufen die Abgabe von Ammoniak an.
Unter Einbeziehung von TG/DTG/DTA-Aufnahmen konnten nun folgende Aussagen gemacht werden:
Die thermische Zersetzung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat läßt sich in erster Näherung in drei Teilschritte aufteilen, die jeweils endotherm ablaufen. In der ersten Stufe wird hauptsächlich Wasser, jedoch auch Ammoniak abgespalten; in der zweiten Stufe wird Ammoniak, Kohlendioxid und eventuell restliches Wasser abgegeben; in der dritten Stufe Ammoniak, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.
Nach Kekedy /19/ und eigenen thermogravimetrischen Messungen wurde postuliert, daß nach Erreichen der violetten Thermolyse-Stufe folgende Brutto-Reaktion abgelaufen war:

$$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\ H_2O \longrightarrow 2\ CoC_2O_4 \cdot NH_3 + 10\ NH_3 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Die quantitative analytische Auswertung der festen Rückstände der vorstehend beschriebenen Versuche widerspricht jedoch diesem Postulat.

Probe des 1. Versuchs	Probe des 2. Versuchs	Berechnete Werte
C : 14,67%	C : 13,85%	C : 14,65%
N : 6,03%	N : 5,99%	N : 8,54%
H : 2,05%	H : 2,46%	H : 1,85%
Co*: 36,29%	Co : 36,99%	Co : 35,94%
O**: 40,96%	O : 40,71%	O : 39,03%

* Berechnet aus dem Endgewicht unter der Annahme, daß das Kobalt vollständig in der Probe verbleibt.

**Berechnet als Differenz zu den ersten vier Werten

Die Elementar-Analyse wurde daraufhin mit fünf analysenreinen Testsubstanzen auf ihre Genauigkeit überprüft. Dabei wurden folgende Abweichungen gefunden:

Stickstoff : $-0{,}24 \pm 0{,}13\%$
Kohlenstoff: $-0{,}12 \pm 0{,}06\%$
Wasserstoff: $-0{,}12 \pm 0{,}06\%$

Die mit den verfügbaren Apparaturen erzielbare hinreichende Genauigkeit war damit erwiesen.
Trotzdem gelang es nicht, aus den gefundenen Analysenwerten für das violette Thermolyseprodukt eine auch nur einigermaßen sinnvolle Summenformel anzunähern.
Aufgrund des eklatant zu hohen Wasserstoffwertes wurde nun vermutet, daß die Verbindung beim Einwiegen für die Elementaranalyse Luftfeuchtigkeit aufnimmt.
Durch Probeanalysen wasserfreier aber hygroskopischer Substanzen konnte diese Vermutung erhärtet werden.

Zur Ermittlung der wahren Zusammensetzung des violetten Thermolyseprodukts durch die Kombination gravimetrischer und analytischer Verfahren wurden deshalb folgende Postulate formuliert:

1) Die gemessene Gewichtsdifferenz ist hinreichend exakt.
2) Die in der Elementaranalyse ermittelten Werte stimmen unter der Zusatzannahme, daß die Substanz Wasser aus der Luft aufgenommen hat.
3) Von der Ausgangssubstanz geht kein Kobalt verloren.
4) Die violette Substanz hat ursprünglich die stöchiometrische Zusammensetzung $CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot y\ H_2O$, $x + y = 1$.
5) Da der Kohlenstoffgehalt gleich genau wie der Wasserstoffgehalt bestimmt wird, absolut aber mehr als drei mal so groß ist, der relative Fehler also kleiner, eignet sich dieser Wert am besten als Ausgangspunkt für Berechnungen.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich folgende Berechnung anstellen:
Da sich Ammoniak und Wasser kaum in ihrem Molekulargewicht unterscheiden, würde ein gegenseitiger Austausch bei den gemessenen Auswaagen nicht auffallen, sofern gilt: $CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot y\ H_2O$; $x + y = 1$. Daher kann weiterhin behauptet werden: der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt beträgt 14,6%.

Wenn nun aber 13,9% gemessen werden, muß die Analysensubstanz 5,2% Wasser aufgenommen haben. Dies bedeutet auf Co^{2+}-Ionen rückgerechnet, daß ein Mol Wasser von 2,1 Mol $CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot y\ H_2O$ aufgenommen werden. Zur Analyse kommt also eine Probe der Zusammensetzung

$$2{,}1\ (CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot yH_2O) \cdot H_2O,\ x + y = 1$$

Daraus ergibt sich rein formal ein Molekulargewicht von 343,53.
Wenn nun in dieser Probe 6,1% Stickstoff gefunden werden, folgt daraus durch Kombination mit der bekannten Auswaage, daß auf zwei Gramm-Atome Kobalt 1,5 Gramm-Atome Stickstoff kommen und, unter Berücksichtigung der Formulierung

$$CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot yH_2O,\ x + y = 1$$

0,5 Mol Wasser.
Die stöchiometrische Zusammensetzung des violetten Thermolyseprodukts läßt sich somit am sinnvollsten als

$$4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$$

ausdrücken.
Die Differenz des Molekulargewichts beträgt gegenüber der Formulierung mit vier Ammoniak, aber ohne Wasser 0,98 bei einem gesamten Molekulargewicht von 660,92; also nur 0,15%.
Da von 2,1 Co^{2+}-Ionen laut Rechnung 1 Mol Wasser aufgenommen werden, werden also von der nunmehr formulierten Zusammensetzung $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ 1,91 Mol Wasser aufgenommen.
Zur Elementaranalyse kommt also ein Körper der Zusammensetzung

$$4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O + 1{,}91\ H_2O$$

Die hierfür berechneten Werte stimmen ausgezeichnet mit den gemessenen Werten überein:

Berechnete Werte:	gefunden:
C : 13,81%	C : 13,9 %
N : 6,05%	N : 6,1 %
H : 2,11%	H : 2,1 %

Die Thermolyseprodukte der Zusammensetzung $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ wurden zu ihrer näheren Charakterisierung eingehend untersucht.
Lösungsversuche:

a) Die Substanz ist unlöslich allen verfügbaren polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln.

b) In Wasser ist die Substanz ebenfalls unlöslich, verändert aber sofort ihre Farbe von violett nach rosa.

c) In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich nach der selben Farbveränderung auf.

d) In verdünnten und konzentrierten Ammoniaklösungen geht sie mit braunroter Farbe in Lösung.

e) In konzentrierter wässeriger Ammoniumoxalatlösung ist sie ohne Farbänderung löslich, dies ist wegen der Anwesenheit von Oxalat- und Ammonium-Konen aus dem Lösungsmittel jedoch spektroskopisch und analytisch uninteressant.

f) In kalter, konzentrierter wässeriger Oxalsäurelösung verhält sie sich wie in Wasser; in der selben erhitzten Lösung geht sie ohne Farbveränderun in Lösung; allerdings löst sich auch α - und β- Kobalt(II)-oxalatdihydrat darin unter Violettfärbung der Lösung.

Die in e) und f) beschriebene Färbung kommt von der Anwesenheit der Ionen $[Co\ (C_2O_4)_3]^{4-}$ und $[Co\ (C_2O_4)_2]^{2-}$, deren Ammoniumsalze, $(NH_4)_4\ [Co(Co_2O_4)_3] \cdot 6\ H_2O$ und $(NH_4)_2\ [Co(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ Ephraim /63/ 1909 erstmals beschreibt. Das Tetraammonium-trioxalatokobaltat(II)-ist von gleicher Farbe wie die Kobalt(II)-oxalatdihydrate, verliert aber beim Erwärmen Wasser und wird violett, wie auch seine konzentrierte wässerige Lösung.

Die Farbe des Diammoniumdioxalatokobaltat(II)wird nicht beschrieben, jedoch ist die Mutterlauge, aus der es auskristallisiert, zunächst tiefviolett, später blaustichig-himbeerrot /63/. Verdünnte wässerige Lösungen zerfallen zu Ammoniumoxalat-Lösung und festem Kobalt(II)-oxalatdiydrat.

Röntgenographische Untersuchungen ergaben weder mit der Guinier-Methode noch mit dem Zählrohrdiffraktometer erkennbare Reflexe.

Die violette Substanz wurde in Wasser aufgeschwemmt. Dann wurden Überstand und Bodenkörper getrennt untersucht.

Untersuchung der überstehenden Lösung

der pH-Wert der Lösung beträgt 9, sie reagiert also stark alkalisch.

Mit Natriumtetraphenylborat-Lösung fällt Ammonium-tetraphenylborat aus.

Fällungen von Kalziumoxalat mit Ca^{2+}-Ionen in essigsaurem Milieu können nicht beobachtet werden. Der Nachweis von Co^{2+}-Ionen als Kobalt(II)-rhodanid bzw. Tetrarhodonokobaltsäure verläuft ebenfalls negativ.

Die überstehende Lösung enthält also eindeutig Ammoniak, nicht aber Oxalat- oder Kobalt(II)-Ionen.
Das violette Zersetzungsprodukt enthält somit keines der beiden Ammonium-oxalatokobaltate.

Untersuchung des Bodenkörpers

Der Bodenkörper wurde mit Wasser ausgewaschen, gekocht und nochmals gewaschen, dann bei 383 K im Trockenschrank getrocknet.
Auf diese Weise erhält man ein rosafarbenes Pulver, das folgende Eigenschaften aufweist:
Eine Guinier-Aufnahme zeigt die charakteristischen Reflexe des β- Kobalt(II)-oxalatdihydrats.
Das IR-Spektrum zwischen 3800 und 400 cm^{-1} entspricht weitgehend dem des β - Kobalt(II)-oxalatdihydrats, nur drei schwache Banden bei 1950 cm^{-1}, 1908 cm^{-1} und 1475 cm^{-1} treten neu hinzu. Die beiden großen Banden zwischen 3600 und 3400 cm^{-1} sowie zwischen 1700 und 1600 cm^{-1} sind stark verbreitert (eventuell Korngrößeneffekt! /64/).

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

% gefunden	% berechnet für $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$
C : 12,7	C : 12,75
H : 2,1	H : 2,14
N : 0,2	N : 0,00

Die Behandlung des violetten Zersetzungsprodukts mit Wasser ergibt also offensichtlich wässerige Ammoniak-Lösung sowie festes β - Kobalt(II)-oxalatdihydrat, bei dem ein Teil des Kristall-Wassers durch Ammoniak ersetzt ist. Deyrieux weist in anderem Zusammenhang auf diese partielle Austauschmöglichkeit von Kristall-Wasser und Ammoniak ausdrücklich hin /3/.
Aus der verdünnten schwefelsauren Lösung des violetten Thermolyseprodukts wurden quantitativ Oxalat-Ionen nachgewiesen. Unter Zugrundelegen der Summenformel $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ ergaben drei Bestimmungen Werte, die um maximal $\pm$ 1% um den erwarteten Wert streuten.
Das Kobalt wurde durch Oxidation zu Kobalt(II,III)-oxid im Sauerstoffstrom bei 770 K bestimmt. Der daraus errechnete Kobaltgehalt lag ebenfalls mit $\pm$ 1% Genauigkeit am erwarteten Wert (3 Bestimmungen).
Eine selbst durchgeführte Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ergab einen Stickstoff-Gehalt von 6,29% und lag damit in guter Übereinstimmung mit den

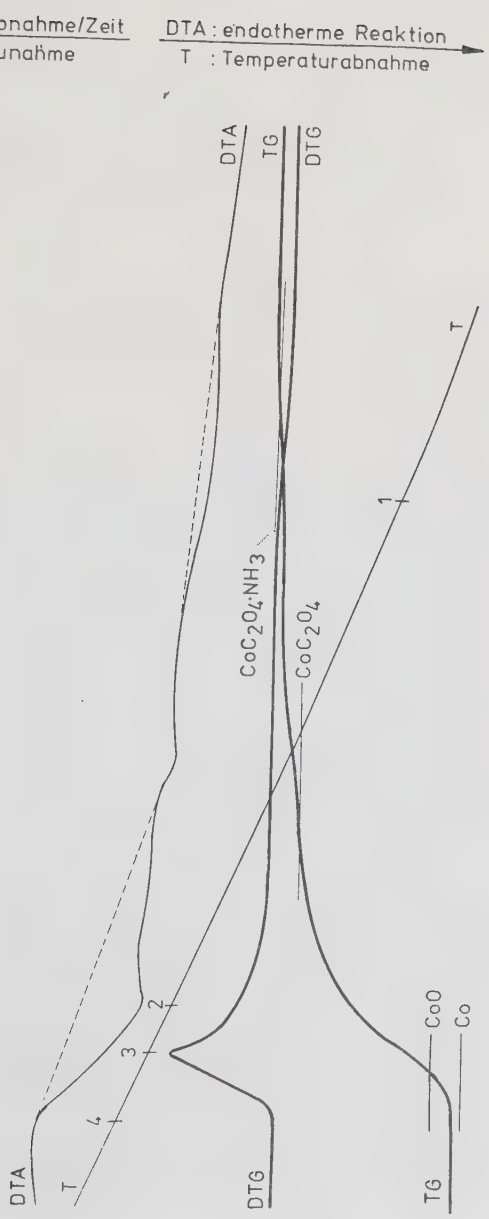
Elementaranalysen.
Weitere Aufschlüsse über die Struktur des violetten Thermolyseprodukts lieferten magnetische, spektroskopische und Thermoanalytische Untersuchungen.

Die magnetische Messung wurde in einem Temperaturbereich von 113-353 K in der üblichen Weise durchgeführt.
Die Verbindung verhält sich in diesem Bereich eindeutig als magnetisch normaler oktaedrisch koordinierter Kobalt(II)-Komplex.
Nach diesen Ergebnissen erwartet man ein Reflexionsspektrum einer oktaedrisch koordinierten Kobalt(II)-Verbindung. Man erhält jedoch ein typisches Spektrum einer tetraedrischen Koordination des Kobalt(II)-ions. Der nach dem UV-Spektrum zu erwartende μ_{eff}-Wert kann mit einer durchschnittlichen Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\lambda = -178\ cm^{-1}$ zu $\mu_{eff} = 3{,}873\ (1 - \frac{4\lambda}{10\ Dq}) = 4{,}43$ B.M. berechnet werden.
Berücksichtigt man, daß die Extinktion tetraedrisch koordinierter Kobalt(II)-Komplexe rund zehnmal größer ist als die oktaedrisch koordinierter, ist dieser Widerspruch lösbar.
Unter der Annahme, daß die Probe aus einem Gemisch gleicher Korngröße von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kobalt(II)-Komplexen besteht, trägt nach den Zusammenhängen der Absorptions- und Reflexionsspektroskopie der tetraedrisch koordinierte Anteil rund zehnmal mehr zum Refelxionsspektrum bei, wenn das Verhältnis $Co^{2+}_{okt.}$ / $Co^{2+}_{tetr.}$ 1 : 1 beträgt und immer noch das Doppelte bei einem Verhältnis von 5 : 1. Da nun die Banden ohnehin breit sind und in ähnlichen Regionen liegen, ist es also wahrscheinlich, daß bereits ein relativ kleiner Anteil tetraedrisch koordinierter Spezies genügt, um das Reflexionsspektrum der oktaedrisch koordinierten zu überdecken.

Es ist demnach anzunehmen, daß in der Probe der Zusammensetzung $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ ein erheblicher Anteil oktaedrisch koordinierter Kobalt(II)ionen vorliegt, der das magnetische Verhalten der Probe bestimmt, sowie ein merklicher Anteil von tetraedrisch koordinierten Kobalt(II)-ionen, der das beobachtete Reflexionsspektrum hervorruft und die sichtbare Farbe (tief violett) ergibt. Hierbei kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um verschiedenartig koordinierter Zentralionen innerhalb eines (Misch?-)Kirstalls handelt, oder um ein Gemenge verschiedener Substanzen, dem die stöchiometrische Zusammensetzung $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ zuzuordnen ist.

Abb. 39

Thermischer Zerfall von $4CoC_2O_4 \cdot 5NH_3$ unter Argon



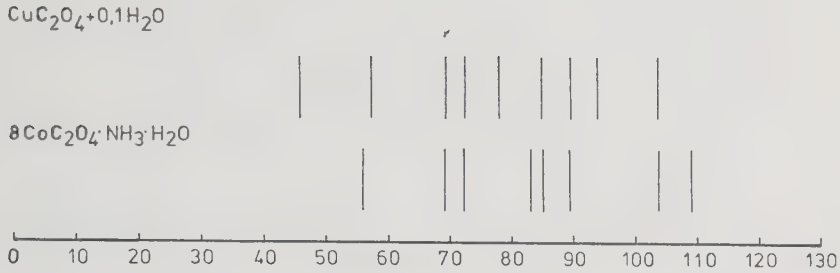
IR- und FIR- Spektrum des $4CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$
Außer einer Intensitätsumkehr der NH_3-Valenzschwingungen bei 3380 und 3365 cm^{-1} entspricht das IR-Spektrum in allen Einzelheiten dem des $4CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$. Ein Vergleich mit den Spektren der wasserarmen Kobalt(II)-oxalate zeigt, daß selbst bei dem relativ wasserhaltigeren α- Kobalt (II)-oxalat · 0,3 Wasser die den OH-Valenz- und Deformationsschwingungen zuzuordnenden Banden von den entsprechenden Ammoniak-Banden so überdeckt würden, daß sie im Spektrum nicht mehr erkennbar wären. Lediglich die oben erwähnte Intensitätsumkehr dürfte auf einen additiven Effekt der OH-Valenzschwingungen zurückzuführen sein, da nun die kurzwelligste Bande am stärksten erscheint.

Die gleiche Ähnlichkeit ist im FIR-Spektrum zu beobachten. Bis hinunter zu 200 cm^{-1} sind nur geringfügige Unterschiede in der relativen Intensität der Banden erkennbar. Auch der längerwellige Bereich unterscheidet sich nur minimal.

EGA-DTA und DTG-TG-DTA-Untersuchungen
Sowohl beim $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ als auch beim $4\ CoC_2O_4 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ ist keine definierte Abgabe von Ammoniak bzw. Wasser erkennbar, die Verbindungen zerfallen nach einer kurzen Anlaufphase mit einem einzigen scharfen Peak. Dieser entspricht völlig dem dritten Signal der Ausgangsverbindung in Bezug auf die T_{max}-Werte und die Form. Er erinnert stark an das Verhalten des Kupfer
oxalats beim Erhitzen.

Violette Thermolyseprodukte abweichender Zusammensetzung.
Wird Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat bei mäßigen Temperaturen längere Zeit erhitzt, so sind Produkte mit geringerem Stickstoffgehalt darstellbar. So erhält man z.B.nach sechstägigem Erhitzen auf 448 K im Stickstoffstrom ein Produkt mit 1,86% N_2, woraus sich aus den auf S. 113 angegebenen Voraussetzungen ein Produkt der formalen Zusammensetzung $6\ CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ ermitteln läßt, das ebenfalls tief-violett gefärbt ist.
Bei sehr langem Erhitzen bei noch geringeren Temperaturen erhält man Produkte, die noch weniger Stickstoff enthalten. Eine Kobalt(II)-hexammin-oxalattetrahydrat-Probe ergab nach sieben Monaten bei ∿ 380 K (Trockenschrank!) ein violettes Produkt mit 0,93% Stickstoff der angenäherten Zusammensetzung $8\ CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$.
Dieses Produkt zeichnet sich dadurch aus, daß seine Guinier-Aufnahme acht

Reflexe erkennen läßt. Dabei ist eine Ähnlichkeit mit dem Reflexsystem des Kupferoxalats auffällig:



Zieht man dazu die gleiche Ladung von Co^{2+} und Cu^{2+}-Ionen in Betracht, die zumindest ähnlichen Ionenradien (beide werden im Handbook of Chemisty and Physics /65/ mit 0,072 nm angegeben),die gleichen Anionen und dasselbe Zahlenverhältnis von Kationen zu Anionen, liegt die Vermutung nahe, daß beide Substanzen in einem ähnlichen Kristallgitter kristallisieren.

Dabei handelt es sich offensichtlich jedoch nicht um das von Lagier beschriebene System des wasserfreien Kobalt(II)-oxalats, da

1) in diesem Fall nur drei Reflexe annähernd übereinstimmen würden,
2) der von ihm angegebene Reflex $I/I_o = 100$ fehlt und
3) eigene entwässerte Proben von α und β-Kobalt(II)-oxalatdihydrat unter den hier vorliegenden Aufnahme-Bedingungen keinen einzigen Reflex geben.

Das Infrarot-Spektrum weist große Ähnlichkeiten zu den Spektren der Verbindungen $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$, β-$CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ und β-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$ auf. Es läßt sich aus charakteristischen Banden aller drei Vergleichssubstanzen kombinieren, ohne daß jedoch ein eindeutiger Trend zu einer davon erkennbar wäre. Da diese Substanzen untereinander strukturell doch sehr verschieden sind, ist die Annahme gerechtfertigt, daß auch die hier vorliegende Substanz eine vierte, ihr eigene Struktur besitzt.

Die isotherme Zersetzung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat im wasserdampfbeladenen Stickstoffstrom.

Der Gasstrom wurde mit Wasserdampf von Zimmertemperatur gesättigt, was einem Wasserdampfpartialdruck von 36,67 Millibar entspricht, dies sind bei einem Gesamtdruck von ca. 1000 Millibar in der Versuchsanordnung $\sim$ 3,17%. Nun wurden zwei unterschiedliche Versuche gemacht:

1) Die Probe wurde bei 473 K fünfzehn Stunden mit wasserdampfbeladenem Stickstoff behandelt, dann neunundzwanzig Stunden bei derselben Temperatur mit trockenem Stickstoff.
   Die Auswaage lag damit um 1,5% über dem für wasserfreies Kobalt(II)-oxalat erwarteten Wert. Das Rekationsprodukt enthält 0,62% Stickstoff und war tiefviolett gefärbt. Damit erhält man durch Berechnung gemäß S.112 f. eine Zusammensetzung von $CoC_2O_4 \cdot 0{,}075\ NH_3 \cdot 0{,}057\ H_2O$.
2) Wie auf S. 98 f. gezeigt wird, entsteht beim langandauernden Erhitzen (72 h) der Ausgangsverbindung auf 448 K in Ammoniak ein wasserfreies Produkt: $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$. Analog dazu wurde nun versucht, unter vergleichbaren Versuchsbedingungen im wasserdampfbeladenen Stickstoffstrom ein ammoniakfreies Produkt darzustellen. Die Probe wurde bei 448 K 132 Stunden mit wasserdampfbeladenem Stickstoff behandelt, im gleichen Gasstrom auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann eine Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält ein rosarotes Kristallpulver.
   Die Auswaage lag um 0,67% unter dem erwarteten Wert für die Zusammensetzung $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$. Die für die Elementaranalyse des Kobalt(II)-oxalatdihydrat berechneten Werte betragen:

   C = 12,75% N = 0 % H = 2,14%

   Die gefundenen Werte waren

   C = 12,71% N = 0,13% H = 2,19%.

Es handelt sich also offensichtlich um ein Kobalt(II)-oxalatdihydrat, in dem ein geringer Teil des Kristallwassers durch Ammoniak ersetzt ist. Eine Guinier-Aufnahme dieses Produkts zeigt keinerlei Reflexe, das IR-Spektrum liegt in seinen Werten in der unmittelbaren Nähe von α- und β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, ist jedoch mit keinem von beiden völlig identisch.

Die vorstehenden Ergebnisse können also wie folgt zusammengefaßt werden:

Beim Erhitzen auf mehr als 373 K verliert Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat zunächst Wasser und Ammoniak, später auch Kohlendioxid.

Beim Arbeiten in ammoniakalischer Atmosphäre entsteht aus dem darin gebildeter

Thermolyseprodukt beim Abkühlen eine Verbindung der Zusammensetzung 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$.
Arbeitet man unter gleichen Bedingungen in wasserdampfgesättigter Atmosphäre, entsteht Kobalt(II)-oxalatdihydrat, das mit geringfügigen Ammoniakmengen verunreinigt ist. Es kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dieses Oxalat einer der beiden bekannten Modifikationen zugeordnet werden kann, da die Probe so schlecht kristallisiert ist, daß sie röntgenamorph erscheint. Die IR-Ergebnisse sprechen nicht für eine völlige Übereinstimmung.

Arbeitet man in inerten Atmosphären, so entsteht ein Produkt der Zusammensetzung $CoC_2O_4 \cdot xNH_3 \cdot y\ H_2O$.
Hierbei kommt der Stufe der formalen Zusammensetzung 4 $CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ eine erhöhte relative Stabilität zu. Durch langes Erhitzen und/oder hohe Temperaturen (bis zu 473 K) ist es jedoch möglich, nahezu ammoniak- und wasserfreie Produkte zu erhalten.

Aus der Summe dieser Ergebnisse, sowie aus der röntgenographischen Ähnlichkeit des 8 $CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ mit $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$ und der Tatsache, daß in der thermischen Analyse sowohl bei 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$ als auch bei 4 CoC_2O_4 3 $NH_3 \cdot H_2O$ nur ein einziger Zerfallspeak zu beobachten ist, folgt, daß beim Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats ein stark fehlgeordnetes Kristallgitter der Grundzusammensetzung CoC_2O_4 entsteht. Dieses nimmt in ammoniakalischer Atmosphäre bis zu 1,25 Moleküle NH_3 pro Co^{2+}-Ion auf.
Dabei entsteht eine kubisch kristallisierende Verbindung mit tetraedrisch koordinierten Co^{2+}-Ionen. Bei Anwesenheit von Wasserdampf entsteht Kobalt(II)-oxalatdihydrat.
Grundsätzlich entstehen also Verbindungen der Form $CoC_2O_4 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$, wobei den Ammoniakaten mit x = 1,25, y = o und den Hydraten mit y = 2, x = 0, sowie den Mischprodukten mit x + y = 1 eine besondere Stabilität zukommt.
Im reinen Ammoniakat sowie in den Mischprodukten sind wohl die Ammoniak- und Wasser-Moleküle wie beim Kupferoxalathydrat statistisch eingelagert.

Die Initialphase des ersten Reaktionsschritts
Nach der ausführlichen Erläuterung des zweiten Reaktionsschrittes wenden wir uns nochmals kurz dem ersten zu.
Wie eingangs gezeigt wurde, entsteht beim Erhitzen der Ausgangsverbindung auf 383 K im Ammoniakstrom das entwässerte Produkt:

$$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{383\ K,\ NH_3} [Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 + 4\ H_2O$$

Andererseits entweicht im Stickstoffstrom bereits bei 373 K Ammoniak neben Wasser, dabei bleibt die Wasserabgabe unvollständig.
Wird nun die Ausgangsverbindung an der Luft neun Tage auf 383 K erhitzt, so entsteht unter 16% Gewichtsverlust ein farblich unverändertes Produkt. Aus der Gewichtsdifferenz sowie aus der Elementaranalyse folgt, daß ein Teil der Ausgangsverbindung vermutlich als $[Co(NH_3)_5\ C_2O_4]_2\ C_2O_4$ vorliegt:

Für $[Co(NH_3)_5\ C_2O_4]_2\ C_2O_4$	berechnet:	gefunden:
	C = 13,05%	C = 12,4%
	N = 25,36%	N = 25,6%
	H = 5,48%	H = 6,7%

Nun liegt von Sastri und Langford /66/ eine ausführliche UV-spektroskopische Untersuchung von Kobalt(III)-carbonato- und Oxalatoamminkomplexen in wässeriger Lösung vor. Sie geben darin folgende Absorptionsbanden an:

Komplexion	Elektronenübergang	Wellenzahl $[cm^{-1}]$ berechnet	$[cm^{-1}]$ beobachtet
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$	21 200	21 100
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$	29 600	29 600
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$	13 500	13 400
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	17 700	17 000
$[Co(NH_3)_5C_2O_4]^+$	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$	20 400	20 300
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$	28 600	29 200
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$	12 700	12 300
	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	16 800	15 500

wobei die (spinverbotenen) Triplett-Banden oft nicht beobachtet werden können.
Eigene Untersuchungen ergaben folgende Werte:
$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\ H_2O$ in gesättigter wässeriger Lösung:
$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ 21 131 cm^{-1}; $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ 29 604 cm^{-1}

Gesättigte wässerige Lösung des gelben Reaktionsprodukts:

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ 20 786 cm^{-1}; $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ 28 987 cm^{-1}

Für das Ausgangsprodukt liegen also die gefundenen Werte innerhalb der Meßgenauigkeit bei den von Sastri und Langford angegebenen, während sie für die Annahme, daß im Reaktionsprodukt überwiegend $[Co(NH_3)_5C_2O_4]^-$-Ionen vorliegen,in einem Fall zu hoch, im anderen jedoch zu niedrig liegen.

Betrachten wir die entsprechenden Werte für das $[Co(NH_3)_4C_2O_4]^-$-Ion:

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ 19 700 cm^{-1}

$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ 28 800 cm^{-1}

Aus Vorversuchen ist bekannt, daß beim Erhitzen des Kobalt(III)-hexammin-oxalattetrahydrats nicht das gesamte Kristallwasser abgegeben wird. Es ist daher auch mit Ionen der Zusammensetzung $[Co(NH_3)_4(H_2O)(C_2O_4)]^-$ und $[Co(NH_3)_3(H_2O)(C_2O_4)]^-$ zu rechnen, wobei das Oxalation im ersten Fall als einzähniger Ligand fungiert, im zweiten Fall als zweizähniger.
Daher liegt nahe, daß in dem gelben Reaktionsprodukt folgende vier Ionensorten vertreten sind:
$[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]^-$, $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]^-$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)(C_2O_4)]^-$ und $[Co(NH_3)_3(H_2O)(C_2O_4)]^-$, sowie eventuell unzersetztes $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.
Das beobachtete Spektrum wäre dann das einer Mischung dieser Ionen.
Für deren Auftreten spricht

1) Die Beobachtung, daß nicht das ganze Kristallwasser beim Erhitzen abgegeben wird
2) Die von Joyner und Verhoek /67/ gemachten Untersuchungen über den thermischen Zerfall von Kobalt(III)-hexamminazid. Hier trat der analoge Fall auf, daß ionogen gebundene Anionen unter Ammoniakverlust als Ligand in die innere Koordinationssphäre wandern:
   $[Co(NH_3)_6](N_3)_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_2(N_3)_2] + 1{,}5\ N_2 + 4\ NH_3$
   Dabei fällt der Wertigkeitwechsel des zentralen Kobalt-Ions von Co^{3+} zu Co^{2+} ins Auge. Offenbar wird also dem Erhalt der oktaedrischen Koordination Vorrang gegeben vor dem Erhalt der Wertigkeitsstufe.

Zusammenfassende Betrachtung der ersten beiden Reaktionsschritte.
Aus den bisher angeführten Überlegungen und Beobachtungen lassen sich die ersten beiden Stufen des thermischen Zerfalls von Kobalthexamminoxalat an

der Luft und unter Stickstoff am besten folgendermaßen beschreiben:

Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat verliert ab 373 K einen Teil seines Kristallwassers. Gleichzeitig wird Ammoniak abgespalten,und Oxalationen, sowie eventuell Wasser,dringen, zunächst unter Erhalt der Oxidationsstufe +3 des Kobalts, in die innere Koordinationssphäre ein.
Bei weiterem Ammoniakverlust setzt sich diese Tendenz unter einem Wertigkeitswechsel der zentralen Kobalt-Ionen fort, wobei überwiegend oktaedrisch koordinierte Ionen der Zusammensetzung $[Co^{II}(NH_3)_x(H_2O)_y\ (C_2O_4)_2]^{2-}$ x + y = 2 entstehen. Als "Gegenionen" treten Co^{2+}-Ionen auf.
Die oktaedrische Koordination des größten Teils der Kobalt-Ionen folgt zwingend aus der Magnetmessung. Daneben treten jedoch auch tetraedrisch koordiniert Ionen, wahrscheinlich $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$ auf, wie aus dem Reflexionsspektrum ersichtlich ist. Diese Ionensorte bestimmt das Verhalten im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums.

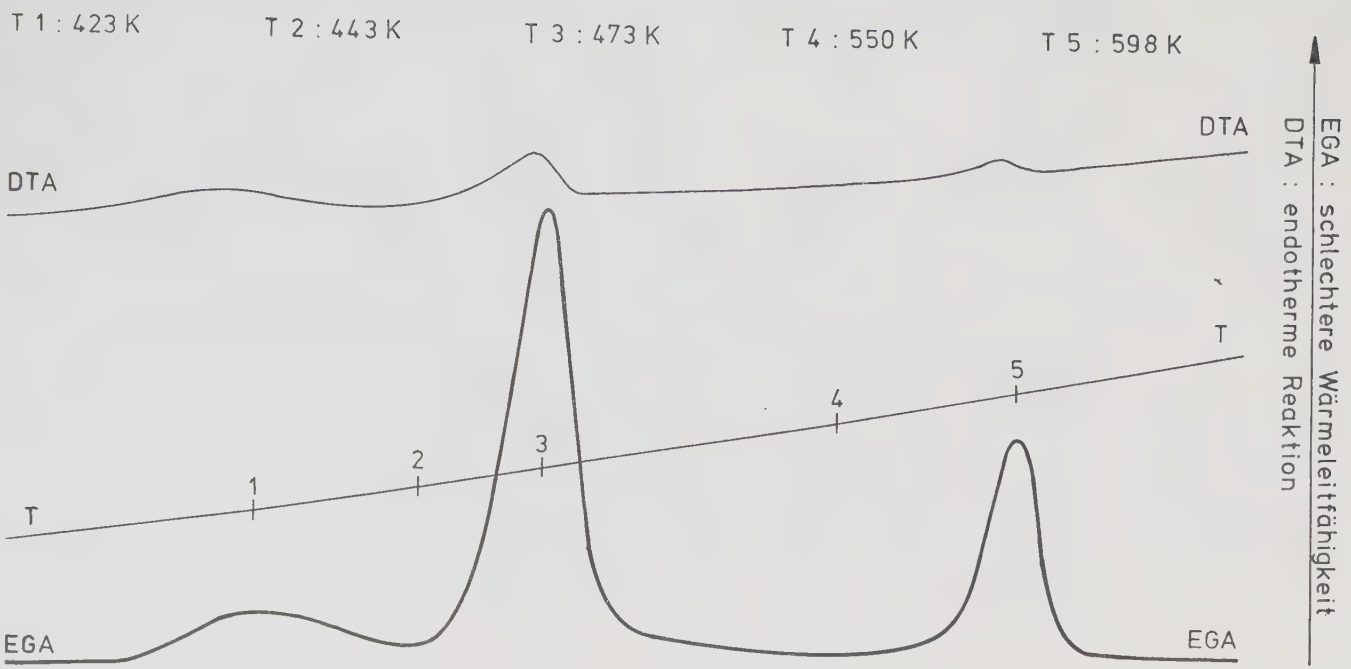
Mit zunehmender Erhitzungsdauer oder Temperaturhöhe verläßt immer mehr Ammoniak und Wasser das Zersetzungsprodukt, bis schließlich nahezu reines Kobalt(II)-oxalat übrig bleibt. Hierbei bleibt die tiefviolette Farbe stets erhalten, so daß die Formulierung Kobalt(II)-tetraoxalatokobaltat(II) in Betracht gezogen werden kann, das dann ein fehlgeordnetes Kristallgitter aus Co^{2+} und $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$-Ionen bildet, in dessen Hohlräumen Reste des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks und Wassers statistisch eingelagert werden.

2.4.2.2 Der thermische Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat bei progressiver Temperaturführung.

Die Titelverbindung weist bei progressiv-linearer Temperatursteigerung mit Steigerungsraten zwischen m = + 0,2 K/min und m = + 5 K/min drei Zerfallsmaxima auf. Hierbei gehen die erste und zweite Zerfallsstufe ineinander über, während zwischen dem zweiten und dritten Maximum ein Bereich relativer Stabilität erreicht wird (vgl. Abb. 38). Bricht man nämlich auf der Thermowaage die Temperatursteigerung nach Überschreiten des zweiten Maximums bei 473 K ab und hält diese Temperatur konstant, so ist auch nach 12 Stunden kein merklicher Zerfall nach dem Ende des zweiten Maximums feststellbar.

Abb. 40

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ im Heliumstrom



Das dritte Maximum erscheint bei Temperaturen um 574 K. Es entspricht der maximalen Umsatzrate des Zerfalls des violetten Zwischenprodukts.
Als Endprodukt des Zerfalls erhält man in Abhängigkeit von der Atmosphäre:

- Unter Luft und Sauerstoff Kobalt(II,III)-oxid
- Unter Stickstoff, Argon und Helium elementares Kobalt im Gemisch mit seinen Oxiden.
- Unter Wasserstoff elementares Kobalt.

Unter inerter Atmosphäre sind alle drei Maxima von endothermen DTA-Signalen begleitet. Unter oxidierenden und reduzierenden Atmosphären laufen die ersten beiden Zerfallsstufen ebenfalls endotherm ab, während das Maximum der dritten Zerfallsstufe stets von einem exothermen DTA-Signal begleitet ist.

2.4.2.2.1 EGA-DTA-Untersuchungen

Sie bieten gegenüber der Thermogravimetrie den Vorteil, daß durch den Einsatz selektiver Adsorbentien zusätzliche Informationen über das Reaktionsgeschehen in einfacher Weise erhältlich sind. Darüberhinaus sind die Messungen mit weniger Zeitaufwand verbunden.

EGA-DTA-Untersuchungen unter Helium.

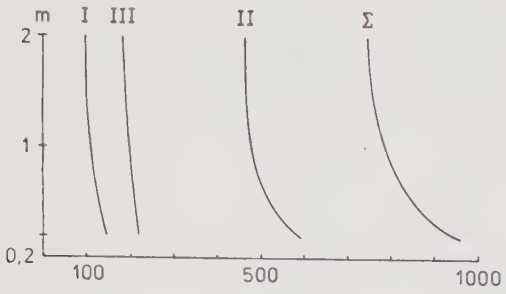
Die Abhängigkeit der maximalen Molgeschwindigkeit, des Reaktions-Index, der Teil-Molflächen, der Gesamt-Molfläche und der drei EGA-Maxima von der Heizrate gibt die folgende Tabelle wieder, deren Ergebnisse in Abb. 41 auch graphisch dargestellt sind.
Von Untersuchungen bei m = + 5 K/min konnten nur die T_{max}-Werte verwertet werden, da die Einzelkurven so stark ineinanderfließen, daß Flächenbestimmungen sinnlos werden.

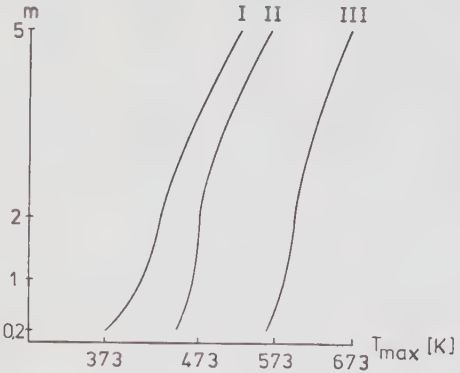
Heizrate m [K/min]	Temperaturen der EGA-Maxima T_{max1} [K]	T_{max2} [K]	T_{max3} [K]	Maximale Molgeschwindigkeit der Teilschritte MM_1 [Mol/K]	MM_2 [Mol/K]	MM_3 [Mol/K]	RI_1	RI_2	RI_3
0,2	373	444	562	17,86	28,74	34,60	1576,34	2380,27	3305,78
1,0	399	465	586	23,90	31,20	34,85	1950,62	2597,35	3459,39
2,0	423	473	598	15,36	25,03	33,01	1657,81	2366,42	3435,77

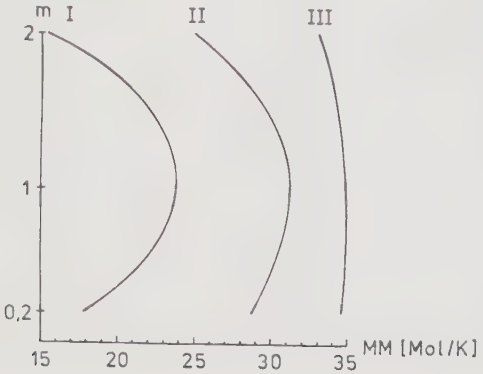
Molflächen [cm^2/Milli-Mol] Mfl_1	Mfl_2	Mfl_3	Mfl_{1-3}
147,02	595,76	219,16	961,93
111,65	476,05	200,81	787,51
96,05	463,13	181,86	741,04

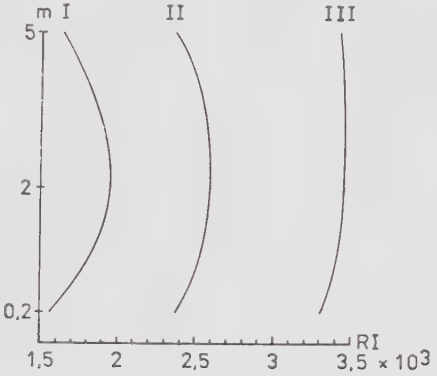
Abb. 41 Unterschiedliche Abhängigkeit verschiedener thermoanalytischer Daten von der Heizrate beim thermischen Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 4H_2O$

I, II, III : Erste, zweite und dritte Zerfallstufe
m : Heizrate [K/min]









Da die Molflächen von der Heizrate unabhängig sein sollten, wurde überprüft, ob bei den Abweichungen eine Korrelation feststellbar ist.
Dazu werden die Molflächen graphisch als Funktion der Heizraten dargestellt. Liegt ein symstematischer Meßfehler vor, so ergeben sich parallele Kurvenscharen; handelt es sich um statistische Meßfehler, so ist keine Korrelation erkennbar.
Im vorliegenden Fall findet man für jeden Reaktionsschritt unterschiedliche Korrelationen, jedoch stets in dem Sinn, daß alle Teil-Flächen bei steigender Heizrate kleiner werden (also genau umgekehrt wie bei den Kobalt(II)-oxalatdihydraten!). Daraus ergibt sich aus dem Meßprinzip der EGA, daß das Reaktionsgasgemisch zunehmend weniger gut wärmeleitfähig wird. Geht man davon aus, daß im Verlauf der Gesamtreaktion aller Ammoniak freigesetzt wird, ebenso das gesamte Wasser, so müßte man für die Kurve der Summenreaktion einen ähnlichen Verlauf wie bei α-oder β-Kobalt(II)oxalatdihydrat erwarten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Dafür gibt es folgende Erklärungsmöglichkeit:

Mit zunehmender Heizrate verschieben sich die T_{max}-Werte zu immer höheren Temperaturen. Dadurch wird durch das Gleichgewicht

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons 3\ H_2 + N_2$$

zunehmend Stickstoff in den Trägergasstrom abgegeben. Da Stickstoff eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als Helium besitzt, sinkt auf diese Weise die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgasgemenges mehr und mehr ab.

Um dies zu überprüfen, wurden im fraglichen Temperaturbereich die Gleichgewichtskonzentrationen für Ammoniak nach den Formeln

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{16\ Kp}{27\ p^2} \qquad \text{und} \quad \lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}}{4{,}573 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}}{4{,}573} \qquad /68/$$

Bei dieser Näherung wird die Änderung der Wärmekapazität des Systems infolge der Reaktion vernachlässigt /69/.
Dies ist jedoch tragbar, da die Werte ohnehin nur zu einer halbquantitativen Schätzung verwendet werden.

Aus α läßt sich leicht die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks in % berechnen:

$$C_{NH_3}\ [\%] = (1-\alpha)\cdot 100$$

Es ergeben sich folgende Werte:

α	C_{NH_3} [%]	T [K]
0,797	20,30	273
0,980	2,01	373
0,987	1,27	398
0,991	0,86	423
0,994	0,63	444
0,995	0,46	465
0,996	0,42	473
0,998	0,16	562

Trägt man nun im Bereich zwischen 373 und 562 K die Gleichgewichtskonzentration gegen die Temperatur auf, so kommt man zu der Kurve von Abb.43. Daraus ergibt sich, daß im Temperaturintervall von T_{max1} für verschiedene m die Konzentrationsänderung 1,15% beträgt, in dem von T_{max2} 0,29%.

Damit, und mit der Kenntnis, daß sich die in den einzelnen Reaktionsschritten abgegebenen Ammoniakmengen etwa wie 0,3 : 10 : 1,7 verhalten, lassen sich die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Teilflächen leicht interpretieren.

Beim ersten Zersetzungsschritt wird nur wenig Ammoniak freigesetzt, dafür ist jedoch für seine unterschiedlichen Temperaturmaxima der Unterschied am größten.

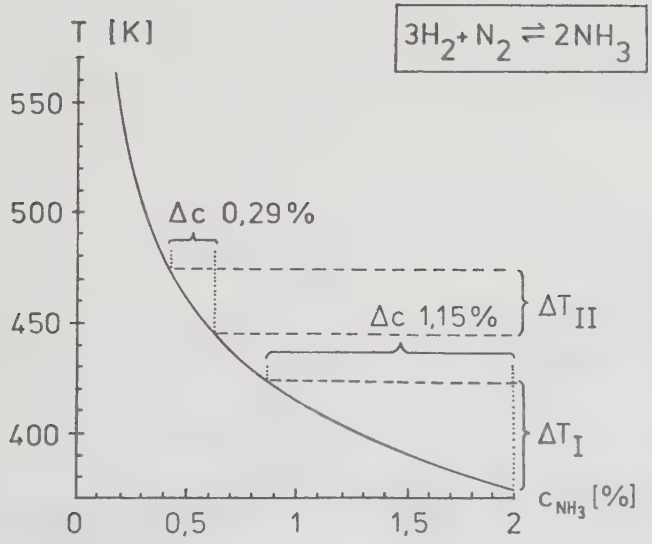
Der zweite Schritt liefert so viel Ammoniak, daß der geringere Unterschied der Gleichgewichtskonzentrationen innerhalb des Temperaturintervalls seiner Maxima hierdurch überkompensiert wird; die Temperaturabhängigkeit ist hier am größten.

Der dritte Teilschritt liefert bedeutend weniger Ammoniak als der zweite, jedoch sehr viel mehr als der erste. Jedoch liegen seine Maxima in Temperaturbereichen, in denen der prozentuale Unterschied der Gleichgewichtskonzentration an Ammoniak nur noch wenig von der Temperatur abhängt. Außerdem wird der Ammoniak-Zerfall hier von den entstehenden festen Reaktionsprodukten katalysiert /17/. Dementsprechend ist hier die Temperaturabhängigkeit am geringsten.

Diese Hypothese läßt sich dadurch überprüfen, daß man die molaren Peakflächen als Funktion von T_{max} darstellt:

Abb. 42

Gleichgewichtskonzentration von Ammoniak zwischen 370 und 570 K



ΔT_I, ΔT_{II}: Temperaturintervall während der ersten bzw. zweiten Zerfallstufe; m = 2 K/min

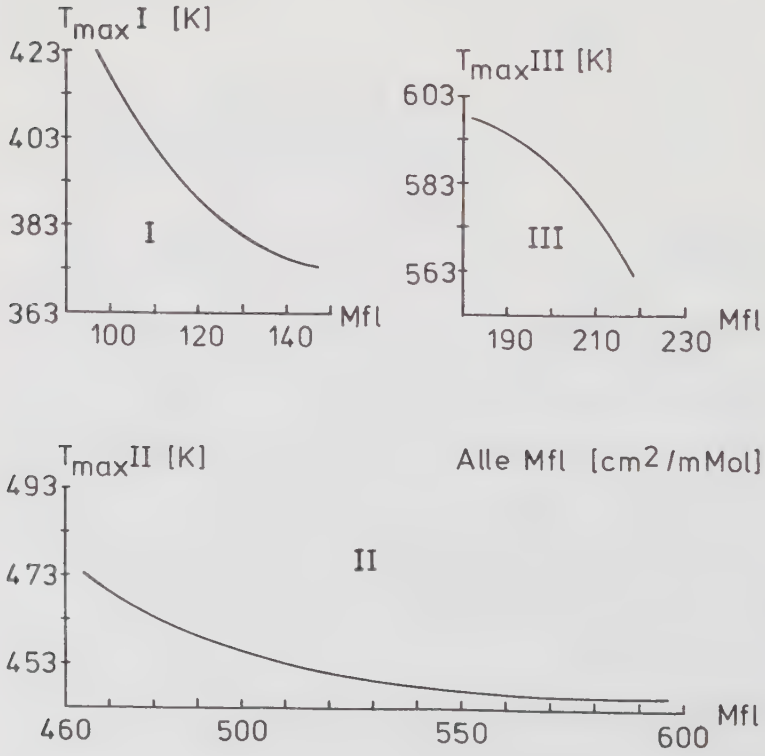
Δc : Änderung der Ammoniak-Konzentration

Die so erhaltenen Kurven bestätigen diese Abhängigkeit in der vermuteten Weise.

Zwar wird jeweils schon vor Erreichen von T_{max} Ammoniak freigesetzt. Auch braucht das Gleichgewicht zu seiner Einstellung eine endliche Zeit .

Abb. 43

Unterschiedliche Abhängigkeit der Molflächen von T_{max} für alle drei Stufen des thermischen Zerfalls von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ im Heliumstrom



Je höher aber die Temperatur ist, umso rascher stellt sich das Gleichgewicht ein. Beide Effekte wirken also gleichsinnig in Richtung der gefundenen Abhängigkeit. Somit wurde hierfür eine befriedigende Erklärungsmöglichkeit gefunden.

EGA-DTA-Untersuchungen unter Stickstoff

Wie beim α - Kupferdiamminoxalat ist auch hier eine quantitative Auswertung nicht möglich, da die EGA-Signale unterschiedliche Vorzeichen haben und so stark ineinander übergehen, daß in Bezug auf die EGA-Null-Linie den drei Zerfallsstufen keine konkreten Flächen zugeordnet werden können. Besonders deutlich zeigt sich dies am dritten Peak: hier liegt das Maximum des DTA-Signals 15 K vor dem Maximum des EGA-Signals. Daß dies kein Effekt der Laufzeit vom Reaktionsgas zur WLZ der EGA ist, zeigt sich sehr deutlich daran, daß beim ersten Peak das DTA-Maximum nur 5 K vor dem EGA-Maximum liegt und beim zweiten Peak mit diesem zusammenfällt.

Interessant ist ein Vergleich der Maximatemperaturen mit denen bei gleicher Heizrate unter Helium (hier fallen DTA und EGA Maxima praktisch zusammen):

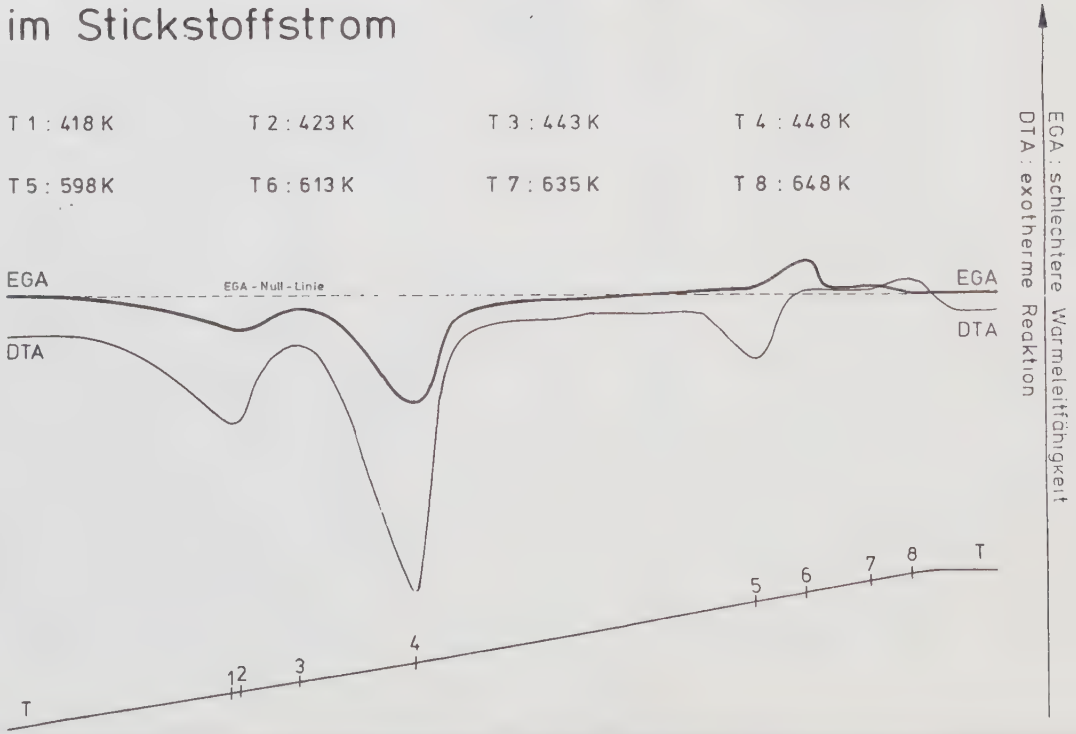
Trägergas Stickstoff						Trägergas Helium					
T_{max1}	[K]	T_{max2}	[K]	T_{max3}	[K]	T_{max1}	[K]	T_{max2}	[K]	T_{max3}	[K]
EGA	DTA	EGA	DTA	EGA	DTA	EGA		EGA		EGA	
423	418	483	483	613	598	423		473		598	

Es ist demnach anzunehmen, daß die Reaktionen unter Helium und Stickstoff praktisch gleich ablaufen.
Die röntgenographische Untersuchung des festen Rückstands zeigt Reflexe des Kobalt(II,III)-oxids, Kobalt(II)-oxids und des hexagonalen Kobalts.

Der Rückstand gleicht damit weitgehend dem, der aus β- Kobalt(II)-oxalatdihydrat gebildet wird; hier treten jedoch keine Reflexe kubischen Kobalts auf. Der Vergleich mit α-Kobalt(II)-oxalatdihydrat legt nahe, daß bei niedrigen T_{max}-Werten der letzten Zerfallsstufe bevorzugt hexagonales Kobalt im festen Rückstand gefunden wird, während bei höheren Temperaturen daneben auch kubisches Kobalt entsteht.

Abb. 44

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ im Stickstoffstrom



EGA-DTA-Untersuchungen unter Wasserstoff

Wasserstoff als Trägergas bei der EGA bringt die höchstmögliche Empfindlichkeit, da erstens ihm gegenüber die Unterschiede der relativen Wärmeleitfähigkeiten der anderen Gase am größten sind und zweitens der Detektorstrom (I_A) der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLZ) auf 200 mA erhöht werden kann. Deshalb wurden hier Filtersysteme eingesetzt, um differenzierte Verfolgungen des Reaktionsablaufs zu ermöglichen.

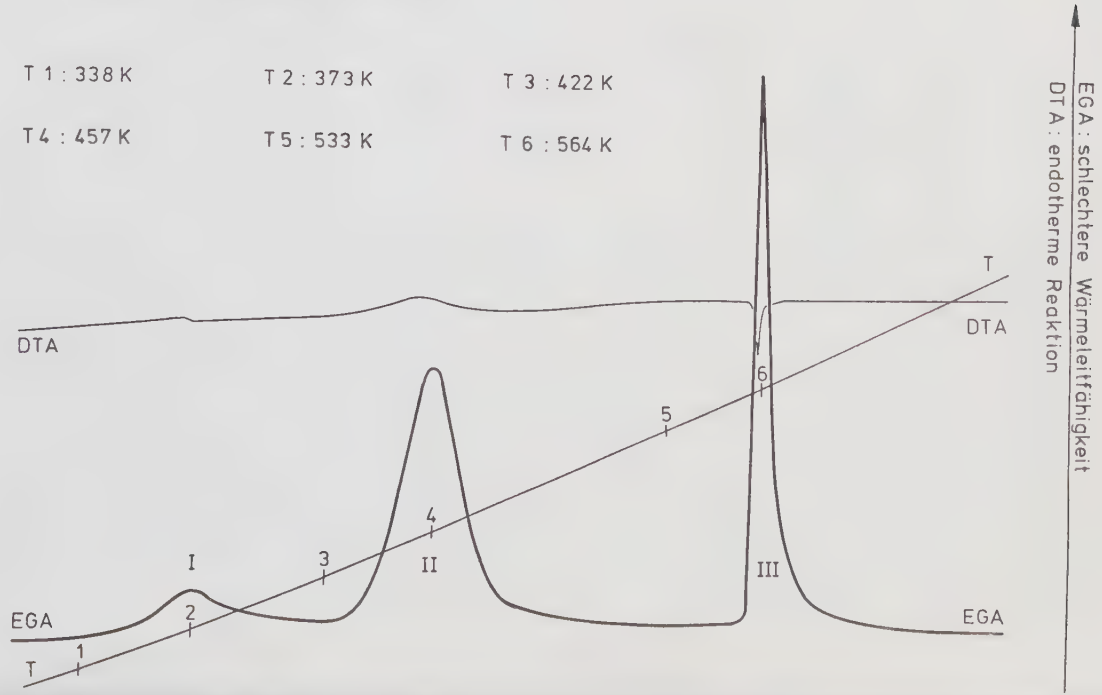
Untersucht man die Reaktion ohne Filter, so findet man in gewohnter Weise drei EGA-Signale. Ab 338 K weicht die EGA-Linie von ihrem Nullniveau ab und erreicht bei 373 K ihr erstes Maximum, danach fällt sie bis 422 K auf dessen halbe Höhe ab. Ab 422 K erfolgt ein erneuter Anstieg. Das zweite Maximum wird bei 457 K erreicht. Nun geht die EGA-Linie fast auf ihr Null-Niveau zurück und erreicht bei 533 K ihr zweites Minimum. Ab 553 K wird der Anstieg wieder merklich, ab 560 K schlagartig. Schon bei 564 K wird das dritte Maximum erreicht.

Nun wurde mit drei verschiedenen Filterarten weitergearbeitet:

1) Zunächst wurde ein Kaliumhydroxid-Filter zwischen Ofenausgang und WLZ-Meßeingang geschaltet. Dieses Filter hatte den Zweck, Wasserdampf und Kohlendioxid quantitativ zu absorbieren, Ammoniak und Kohlenmonoxid jedoch durchzulassen.
   Bei Verwendung dieses Filters verschwindet der erste Peak, so daß der Eindruck entsteht, daß dieser nur durch Wasserdampf hervorgerufen wird. Bei 423 K beginnt dann ein merkliches EGA-Signal, das bei 461 K ein Maximum erreicht. Wieder geht die EGA-Linie fast auf Null zurück. Dann folgt das nächste Signal mit einem Maximum bei 567 K. Dieser Peak ist ebenso steil wie ohne Filter.
2) Ein zweites Filter wurde mit einem Gemisch aus Phosphorpentoxid und Bims beschickt. Es hatte die Aufgabe, Ammoniak und Wasserdampf aus dem Reaktionsgas zu entfernen, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid jedoch durchzulassen. Auch hier verschwindet der ohne Filter sichtbare erste Peak, der zweite wird merklich kleiner, der dritte ist wieder sehr steil. Eine merkliche Reaktion ist mit diesem Filter ab 413 K feststellbar, die beiden Maxima erscheinen bei 463 K bzw. 563 K.
3) Im dritten Filter wurden die beiden ersten kombiniert; es wurden also Wasserdampf, Kohlendioxid und Ammoniak quantitativ absorbiert. Die Wirksamkeit der Filter wurde vor der Reaktion durch Einspülen kleiner Ammoniak- und/oder Kohlendioxid-Mengen in den Trägergasstrom überprüft.

Abb. 45

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ im Wasserstoffstrom



Bei Verwendung dieses Filters ist eine Reaktion ab 528 K merklich. Dann folgt bei 561 K gleichzeitig mit dem Maximum des exothermen DTA-Signals der sprunghafte Anstieg des EGA-Signals bis 564 K, danach fällt das Signal nahezu ebenso steil wieder ab.
Die quantitative Auswertung ergibt folgende Werte:

ohne Filter: Reaktionsbeginn (EGA) 338 K

T_{max1} 373 K MM 1: 18,55 Mol/K RI 1: 1615 Mfl1 : 114,72 cm^2/mMol

T_{max2} 457 K MM 2: 23,87 Mol/K RI 2: 2233 Mfl2: 609,59 cm^2/mMol

T_{max3} 564 K MM 3: 83,31 Mol/K RI 3: 5148 Mfl3: 370,14 cm^2/mMol

mit KOH-Filter: Reaktionsbeginn (EGA) 423 K

T_{max1} 461 K MM 1: 24,85 Mol/K RI 1: 2189 Mfl1: 414,43 cm^2/mMol

T_{max2} 567 K MM 2: 77,17 Mol/K RI 2: 5005 Mfl2: 128,00 cm^2/mMol

mit P_2O_5-Filter: Reaktionsbeginn (EGA) 413 K

T_{max1} 463 K MM 1: 24,23 Mol/K RI 1: 2193 Mfl1: 124,56 cm^2/mMol

T_{max2} 563 K MM 2: 80,69 Mol/K RI 2: 4863 Mfl2: 218,77 cm^2/mMol

mit KOH /P_2O_5-Filter: Reaktionsbeginn (EGA) 528 K

T_{max} 564 K; MM :103,07 Mol/K;RI : 5726; Mfl : 182,65 cm^2/mMol

Aus diesen Werten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Alle T_{max}-Werte liegen deutlich unter denen bei Helium bei gleicher Heizrate.
2) Der Peak bei $\sim$ 460 K wird von einem Gemisch aus Kohlendioxid und Ammoniak verursacht, da er bei Einsatz des kombinierten Filters verschwindet. Dann müßten sich jedoch die Mol-Flächen dieses Peaks bei der Verwendung des Kaliumhydroxid-Phosphorpentoxid-Filters zur Molfläche 2 bei der Reaktion ohne Filter addieren:

   414,43 + 124,56 = 538,99 ≠ 609,59.

   Dies ist nicht der Fall. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß schon bei 373 K Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat Ammoniak abgibt, jedoch auch erhebliche Mengen an Kristallwasser. Diese Feuchtigkeit reicht offenbar aus, eine Adsorption des zunächst abgegebenen Ammoniaks

in den Gasleitungen zu gewährleisten, so daß zu Anfang ständig nur so kleine Ammoniakmengen in den Gasstrom abgegeben werden, daß sie kein erkennbares Signal hervorrufen; es wird von den Höhen- und Winkelschwankungen der Null-Linie überdeckt. Der Wasserdampf-Anteil an diesem Peak wird jedoch unterdrückt.

3) Die Molfläche bei Anwendung des kombinierten Filters, der ja Ammoniak, Kohlendioxid und Wasserdampf quantitativ zurückhält, ist größer als diejenige, in der der Kohlendioxid-Anteil noch enthalten ist. Hierfür gibt es nur eine Erklärungsmöglichkeit: die Fläche unter dem dritten EGA-Signal ist, nicht einmal in erster Näherung, von der Konzentration und relativen Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsgase, die es verursachen, abhängig. In früheren Arbeiten (/2/,/34/) wurde nachgewiesen, daß Reaktionen, die so heftig ablaufen, daß sie erhebliche Druckschwankungen hervorrufen, das EGA-Signal durch eben diese beeinflussen. So ergibt z.B. die thermische Zersetzung von Natriumazid bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas ein deutliches EGA-Signal, obwohl - chemisch gesehen - die Gasphase unverändert bleibt. Es wurde auch gezeigt, daß gerade bei der Verwendung von Wasserstoff dieser Effekt so komplex ist, daß er weder der Größe noch dem Betrag nach im voraus abzuschätzen ist.

Der plötzliche Anstieg des Signals sowie die Schärfe des DTA-Peaks deuten darauf hin, daß der dritte Teilschritt der Zerfallsreaktion unter Wasserstoff stets fast verpuffungsartig abläuft. Damit ist jedoch die Voraussetzung gegeben, daß das EGA-Signal in erster Linie druckabhängig ist. Da jedoch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsgase dieses Signal ebenfalls beeinflussen, sowie wegen seiner Druckabhängigkeit d Strömungsverhältnisse im Filter, ist eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich.

Nun wurde noch das violette Thermolyseprodukt der Zusammensetzung $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ ohne Filter im Wasserstoffstrom untersucht. Hierbei wird ab 487 K eine schwache Reaktion erkennbar. Bei 533 K steigt das Signal jäh an, fällt schnell wieder ab und läuft dan langsam aus. Das Maximum liegt bei 537 K. Bis auf den Unterschied von 7 K in der Lage der Maxima ergibt sich dasselbe Bild wie bei der Verwendung des kombinierten Filters; eine quantitative Auswertung ist aus de eben erwähnten Gründen nicht möglich.

Die Frage, warum unter Wasserstoff ein exothermes DTA-Signal erhalten wird, wurde für Kobaltoxalat von Lagier behandelt. Er wies nach, daß bei der Zersetzung von Kobaltoxalatdihydrat im Wasserstoffstrom kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Reaktionen ablaufen, wobei erhebliche Mengen Methan entstehen:

$$3\ H_2 + CO \longrightarrow CH_4 + H_2O, \Delta H = -214\ kJ/Mol \text{ bei } 473\ K$$

Selbst die Hydrierung von Kohlendioxid liefert in Gegenwart von Kobalt überwiegend Methan. Die erhebliche Wärmetönung dieser Reaktionen führt für den Zerfall des Oxalats zu einer exothermen Gesamtbilanz.
Es spricht nichts dagegen, daß dies auch für den hier vorliegenden Fall zutrifft. Am prinzipiellen Verlauf des EGA-Signals ändert sich dadurch nichts, da das kombinierte Filter ebenso für Methan wie für Kohlenmonoxid durchlässig ist und dieses Signal ohnehin in erster Linie druckabhängig ist. Zusätzlich ist in Erwägung zu ziehen, ob bei Ablauf eines Reaktionswegs

$$4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow 4\ CoO + 4\ CO + 4\ CO_2 + 3\ NH_3 + 2\ H_2O$$

mit der sofort anschließenden Reduktion des Kobaltoxids

$$CoO_{s.} + H_{2g.} \longrightarrow Co_{s.} + H_2O_{g.}, \quad H = 28{,}90\ kJ/Mol$$

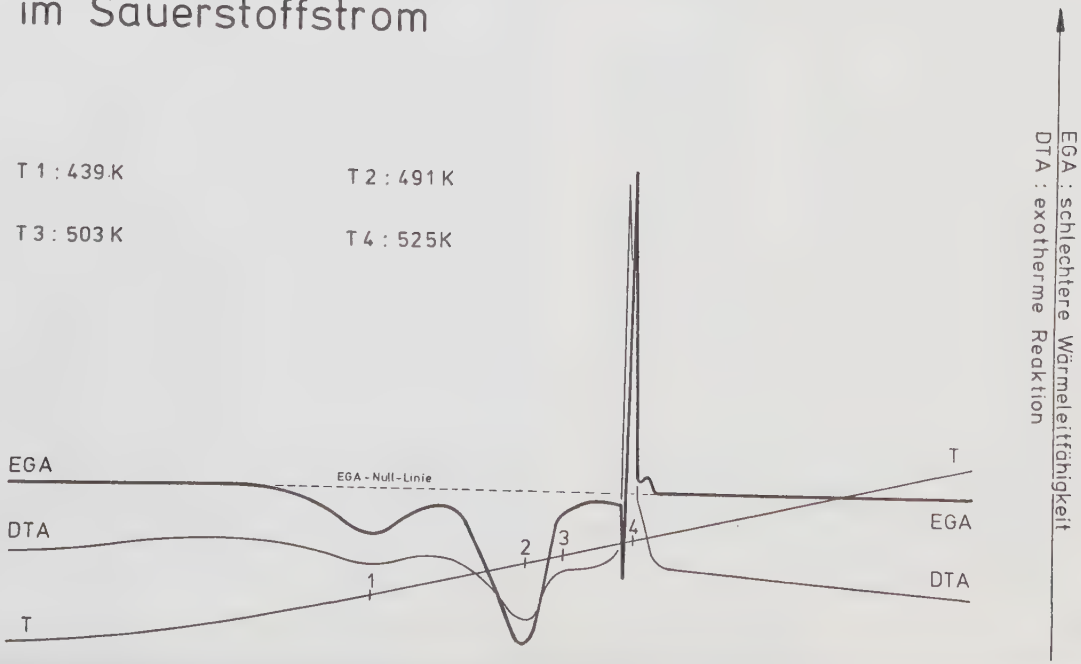
das exotherme DTA-Signal nicht ebenso erklärbar ist.

EGA-DTA-Untersuchungen unter Sauerstoff

Der Kurvenverlauf und die Maximatemperaturen sind für die ersten beiden Reaktionsschritte denen unter Stickstoff vergleichbar. Das EGA-Signal geht zunächst in die Richtung der besseren Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsgase. Das erste Maximum liegt bei 439 K, das zweite bei 491 K. Dann folgt in einem Temperaturbereich von 10 K ein viermaliger Richtungswechsel des EGA-Signals, wobei das Maximum bei 525 K liegt. Hier ist offensichtlich, daß dieses Signal in erster Linie druckabhängig ist.
Die Kurven sind durch ihren mehrfachen Richtungswechsel und ihr starkes Ineinanderfließen nicht quantitativ auswertbar.
Die DTA zeigt für die ersten beiden Reaktionsschritte eine endotherme Gesamtbilanz an, für den letzten eine exotherme.
Wie schon beim Kobalt(II)-oxalatdihydrat beschrieben (TG), ist wohl die exotherme Bildung von Kobalt(II,III)-oxid auch hier der Grund für die signifikante Erniedrigung von T_{max3}. Zwar liegt im Kobalt (II,III)-oxid das Kobalt durchschnittlich in einer niedrigeren Oxidationsstufe vor

Abb. 46

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ im Sauerstoffstrom



als in der Ausgangsverbindung, jedoch wird es zunächst im Laufe der thermischen Zersetzung vor dem Erreichen der letzten Zerfallsstufe völlig zu zweiwertigem Kobalt reduziert.

2.4.2.2.2 TG-DTG-DTA-Untersuchungen

Wie auf den vorangegangenen Seiten gezeigt wurde, liefert die EGA-Methode bei dem doch sehr komplexen Zerfall des Kobalthexamminoxalattetrahydrats unmittelbar drei wichtige Aussagen:

1) Die drei Zerfallsschritte sind nicht streng getrennt, insbesonders gehen der erste und zweite ineinander über.
2) Die Maxima - Temperaturen der einzelnen Stufen sind stark von der Atmosphäre abhängig.
3) Durch die Abhängigkeit der Molflächen von der Heizrate und das stets gleichzeitige Auftreten verschiedener Gase ist zur Klärung des thermischen Zerfalls die gravimetrische Kontrolle nicht zu umgehen.

Zwar werden bei der Thermogravimetrie prinzipiell dieselben Veränderungen der Probe registriert wie bei der Gasdetektionsanalyse, nämlich die Abspaltung von Thermolyse-Gasen. Die Registrierung erfolgt jedoch nach einem völlig anderen Prinzip, da jetzt das Gewicht der festen Rückstände gemessen wird. Durch die bekannte Zusammensetzung der eingesetzten Ausgangsverbindung sind so auf dem Weg über einfache stöchiometrische Rechnungen verschiedene Bruttogleichungen der Zersetzungsreaktion zu erstellen.

TG-DTG-DTA-Untersuchungen an der Luft

Das Wort "verschiedene" am Ende des letzten Abschnitts wurde bewußt gewählt. Wie schon beim α-Kupferdiamminoxalat ausführlich gezeigt wurde, können durch die (teilweise) Oberlagerung zweier Reaktionen relativ stabile Phasen vorgetäuscht werden. Bei der Untersuchung des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats tritt eine weitere Schwierigkeit hinzu:

Soll man nämlich entscheiden ob aus

$$2[Co(NH_3)_2]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\,H_2O \longrightarrow 4Co(NH_3)C_2O_4$$

oder

$$2[Co(NH_3)_2]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\,H_2O \longrightarrow 4CoC_2O_4 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$$

werden, so beträgt der Unterschied zwischen beiden Gewichts-Differenzen

bei 100 mg Einwaage nur 0,075 mg oder 0,75% . Eine so hohe Genauigkeit ist jedoch mit vertretbarem Aufwand nicht zu erreichen.

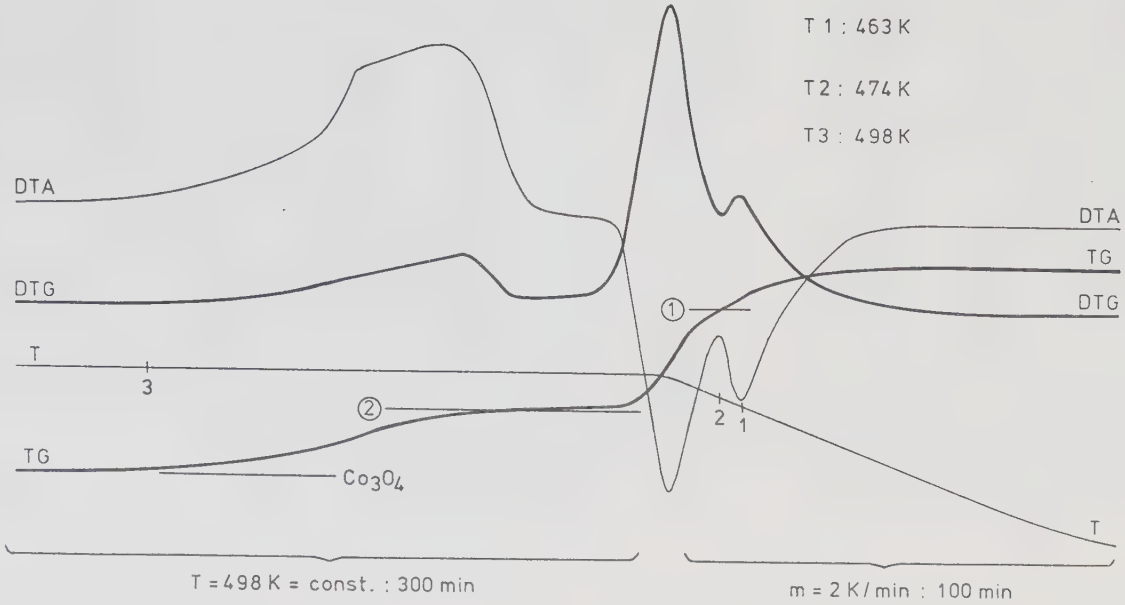
Wird nun die Titelverbindung unter Luft mit 2 K/min auf 673 K hochgeheizt, so erhält man eine stark geneigte TG-Kurve. Die ersten beiden Reaktionsschritte liegen so dicht beieinander, daß keine sinnvolle Aussage möglich ist. Bei 528 K erreicht die TG-Kurve ein Minimum. Schon 5 K höher setzt, erkennbar am exothermen DTA-Signal, die dritte Zerfallsstufe ein. Dabei weisen die DTG- und TG-Kurven, bedingt durch die heftige Oxidation der Reaktionsprodukte, so starke Unstetigkeiten auf, daß eine quantitative Auswertung nicht mehr sinnvoll ist.
Durch Einschränkung der Diffusion der Reaktionsgase durch einen gelochten Deckel, sowie durch isotherme Temperaturführung ab 498 K konnte diese Schwierigkeit umgangen werden. Zwar sind auch hier die ersten beiden Reaktionsschritte schlecht getrennt, das Gewichtsniveau (1) in Abb.47 liegt zwischen den Werten für $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ und $[Co(NH_3)_5C_2O_4]_2\ C_2O_4$
Die bald darauf einsetzende Oxidation, die den dritten Zerfallsschritt begleitet, läuft nun jedoch so langsam ab, daß nun auch dieser Teil der Messung quantiativ verwertbar wird. Es kann aber nicht entschieden werden, ob das Gewichtsniveau (2) unter dem zweiten DTG-Minimum einem Zwischenprodukt der Formulierung $CoC_2O_4 \cdot NH_3$ oder $4CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$ zukommt. Selbst bei der (apparativ begrenzten) maximalen Einwaage ist die Gewichtsdifferenz zwischen beiden möglichen Formulierungen mehr als viermal kleiner als die maximale Ablesegenauigkeit.
Die nach dem zweiten DTG-Minimum einsetzende Oxidation führt schließlich zu Kobalt(II,III)-oxid.
Ein weiterer Versuch hatte zum Ziel, die thermische Stabilität des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats an der Luft bei 398 K zu ermitteln. Die Heizrate betrug 2 K/min, die Endtemperatur wurde zwölf Stunden gehalten. Sieben Stunden nach Erreichen der Endtemperatur konnte keine Gewichtsänderung mehr festgestellt werden. Das Endgewicht lag um 0,5% unter dem für Kobalt(III)-hexamminoxalat berechneten Wert.

TG-DTG-DTA-Untersuchungen unter Helium und Argon
1) Unter Argon, m = + 1 K/min
Die DTG-Kurve erreicht bei 451 K ein erstes Minimum, das Gewicht liegt zwischen dem für das wasserfreie Produkt errechneten und dem von

Abb. 47

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ an der Luft

bei eingeschränkter Diffusion der Reaktionsgase



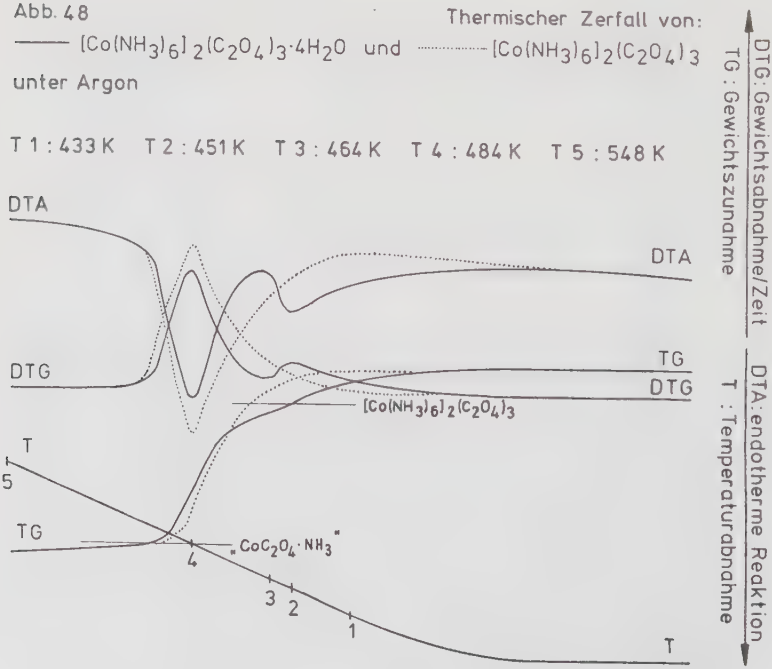
$[Co(NH_3)_5C_2O_4]_2C_2O_4$. Bei 484 K durchläuft die DTG-Kurve ein Maximum. Ab etwa 500 K wird die Reaktion merklich langsamer, die Gewichtskurve hat nun das Niveau von $CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot yH_2O$, x + y = 1 erreicht. Bei 548 K ist die Gewichtskurve auf den Wert gesunken, der CoC_2O_4 entspricht.

Abb. 48 zeigt diese Messung. In derselben Abbildung wird eine zweite Messung dargestellt, die von wasserfreiem Kobalt(III)-hexamminoxalat ausgeht. Die Einwaage wurde so berechnet, daß dasselbe Endgewicht wie bei der Kristallwasser enthaltenden Ausgangsverbindung erreicht wurde. Der Vergleich zeigt sehr deutlich, daß das wasserfreie Oxalat Ammoniak abgibt, lange bevor der Zerfall der wasserhaltigen Verbindung sein erstes Maximum erreicht hat.

Danach verläuft der Zerfall in beiden Fällen gleich: Bei 548 K erreicht die TG-Kurve das CoC_2O_4-Niveau, bei 618 K haben die DTG- und DTA-Kurven ihre dritten Maxima, bei 653 K ist die Reaktion beendet. Die TG-Kurve liegt dann zwischen den Werten für Kobalt(II)-oxid und Kobalt.

Abb. 48

Thermischer Zerfall von: —— $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ und ····· $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ unter Argon



2) Unter Helium

Hier bietet sich ein ähnliches Bild wie unter Argon, jedoch ist diese Messung insofern interessanter, als sie einen direkten Vergleich mit der EGA-Messung bei gleicher Heizrate gestattet.

	T_{max1}	T_{max2}	T_{max3}
EGA-Messung	399 K	465 K	586 K
DTG-Messung	423 K	491 K	611 K

Dies zeigt doch sehr erhebliche Unterschiede. Die Form der DTG-Kurve läßt in ihrem dritten Abschnitt an den dritten EGA-Peak unter Stickstoff denken. Vergleichen wir hier die Temperaturen, ergibt sich folgendes Bild:

EGA-Messung (N_2)	423 K	483 K	613 K.

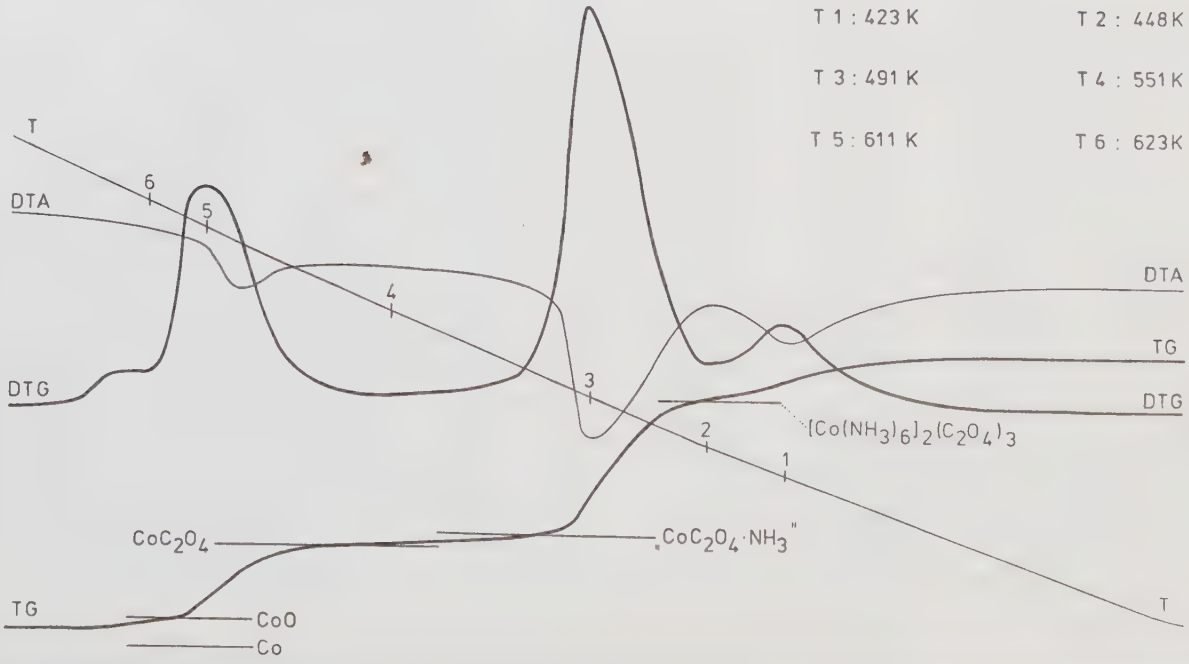
Ganz offensichtlich ist also die EGA-Messung unter Stickstoff mit m = 2 K/min der DTG-Messung unter Helium ähnlicher, als die EGA-Messung unter Helium.

Der Grund hierfür ist in der Einwaage zu suchen:
sie beträgt: bei der EGA-Messung unter Helium 11 mg
bei der DTG-Messung unter Helium 95 mg
bei der EGA-Messung unter Stickstoff 43,1 mg.

Neben der Abhängigkeit des Zerfalls von der Heizrate tritt also offenbar auch noch eine Abhängigkeit des Zerfalls von der Schichtdicke auf. Die Verhältnisse werden dadurch so unübersichtlich, daß eine stöchiometrisch exakte Beschreibung des Reaktionsablaufs mit wenigen Formeln völlig unmöglich wird. Besonders auch deshalb, weil diese Schichtdickenabhängigkeit nicht nur in der letzten Stufe auftritt, wo sie für eine Bildung des Oxids als primäres Reaktionsprodukt spricht. Die Abhängigkeit in den ersten beiden Stufen läßt sich am besten dadurch erklären, daß man ein Gleichgewicht des Festkörpers mit dem ihn umgebenden Reaktionsgas annimmt, im Sinne einer Rückresorption. Dies würde erklären, daß bei behinderter Diffusion und hoher Konzentration der Reaktionsgase diese im statistischen Mittel die Probe erst bei höheren Temperaturen verlassen.

Abb. 49

Thermischer Zerfall von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ unter Helium



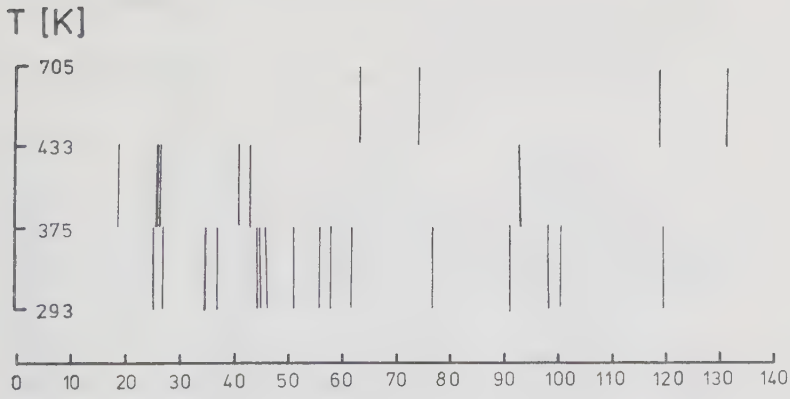
DTG : Gewichtsabnahme/Zeit
TG : Gewichtszunahme

DTA : endotherme Reaktion
T : Temperaturabnahme

Verfolgung des thermischen Zerfalls von Kobalthexamminoxalattetrahydrat mittels Heizguinier-Untersuchungen unter Argon.
Vergleicht man die Temperaturen der Umwandlungspunkte mit den T_{max}-Werten der EGA-Aufnahme unter Helium mit m = + 0,2 K/min, so fällt zweierlei auf:

Umwandlungspunkte							
Guinieraufnahme :	U_1	375 K		U_2	443 K		
T_{max}-Werte EGA :	T_{max1}	373 K		T_{max2}	444 K	T_{max3}	571 K

1) Die Umwandlungspunkte fallen praktisch mit den maximalen Zerfallsraten der ersten beiden Reaktionsschritte zusammen.
2) Der dritte Reaktionsschritt ist röntgenographisch nicht erkennbar.



Die ersten 16 Reflexe lassen sich der Ausgangsverbindung zuordnen.
Die nächsten sechs Reflexe lassen sich mit den Gitter-Konstanten von $Be(BH_4)_2$; tetragonal a = 13,59 c = 9,22; recht genau indizieren.
Es ist demnach anzunehmen, daß im Bereich zwischen 375 K und 443 K unter Argon bei m = +0,17 K Kristalle tetragonalen Gittertyps als wesentlicher Bestandteil vorliegen (dies könnte z.B. die wasserfreie Verbindung sein).
Die vier Reflexe nach dem zweiten Umwandlungspunkt lassen sich Reflexen des Kobalt(II,III)-oxids zuordnen. Da dieses Oxid aus der Ausgangsverbindung selbst in reinem Sauerstoff erst bei um 80 K höheren Temperaturen gebildet wird, ist es jedoch völlig unwahrscheinlich, daß bis zu Tem-

peraturen von 523 K die Reflexe sein Vorhandensein anzeigen.
Es ist jedoch interessant, daß sie auch nach dem dritten Zerfallsschritt erhalten bleiben. Wie mehrfach erwähnt, war das vorhandene Argon leider nicht völlig sauerstoffrei, so daß daraus nicht der Schluß gezogen werden darf, daß sich Kobalt(II,III)-oxid in inerter Atmosphäre als primäres Zerfallsprodukt bildet.

Verfolgung des thermischen Zerfalls von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat mittels temperaturabhängiger Massenspektrometrie im Hochvakuum.
Das M.S. der oben genannten Verbindung zeigt bis auf einen Peak $\frac{m}{e} = 16$ alle Peaks, die auch im M.S. des α- Kupferdiamminoxalats auftreten. Da die Kobaltverbindung im Gegensatz zur Kupferverbindung wasserhaltig ist, muß dieser Peak $^{16}O^+$ zugeordnet werden (nicht $^{14}N^1H_2^+$), da Ammoniak in beiden Proben vorhanden ist, der Peak $\frac{m}{e} = 16$ jedoch nicht im M.S. der Kupferverbindung auftritt.
Im einzelnen treten folgende Peaks auf, die wie folgt zugeordnet werden:

$\frac{m}{e}$ /44/	Empfindlichkeit	M_An+ /44/	Ion /44/	Häufigkeit /44/
1	% 10	1,0078	$^1H^+$	>20%
2	% 10	2,0156	$^{1,1}H^+$	>20%
6	% 100	6,000	$^{12}C^{2+}$	>20%
12	% 100	12,000	$^{12}C^+$	>20%
14	% 100	14,0031	$^{14}N^+$	>20%
15	% 10	15,0109	$^{14}N^1H^+$	>20%
16	% 1	15,9949	$^{16}O^+$	>20%
22	% 100	21,9949	$^{12}C^{16}O_2^{2+}$	>20%
28	% 1	27,9949	$^{12}C^{16}O^+$	>20%
32	% 100	31,9898	$^{16,16}O_2^+$	>20%
41	% 100	41,0027	$^{12}C_2{}^1H^{16}O^+$	keine Angaben
44	% 1	43,9898	$^{12}C^{16}O_2^+$	> 20%

Die Vakuum-Kurve zeigt drei Minima, die auf einen Ablauf der Reaktion in drei Stufen hindeuten. Sie beginnt bei einem Druck von $1{,}07 \cdot 10^{-7}$ Millibar, sinkt ab 313 K ab und erreicht bei 363 K ihr erstes Minimum bei $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ Millibar. Danach steigt sie bei 383 K mit $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ Millibar auf ihr erstes Maximum. Das zweite Minimum wird bei 418 K mit

$1{,}07 \cdot 10^{-5}$ Millibar erreicht, das zweite Maximum um ∿ 460 K mit $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Millibar. Das dritte Minimum schließlich erreicht sie bei ∿ 510 K mit einem Druck von $2{,}13 \cdot 10^{-6}$ Millibar. Bei ca. 540 K ist die Zersetzung abgeschlossen, der Enddruck beträgt $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ Millibar.

Im Bereich des ersten Minimums der Vakuumkurve liegen folgende $\frac{m}{e}$ - Peak-Maxima:

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
1	$^{1}H^{+}$	H_2O, NH_3
2	$^{1,1}H_2^{+}$	H_2O, NH_3
12	$^{12}C^{+}$	CO_2, CO, $^{12}C_2\,^{1}H\,^{16}O^{+}$
14	$^{14}N^{+}$	NH_3
16	$^{16}O^{+}$	H_2O
41	$^{12}C_2^{1}\,H^{16}O^{+}$	ox

In der ersten Zerfallsstufe wird also vorwiegend Kristall-Wasser und Ammoniak abgegeben. Oxalat-Ionen werden nur geringfügig mit zersetzt.
Im Bereich des zweiten Minimums der Vakuum-Kurve liegen folgende $\frac{m}{e}$ -Peak-Maxima:

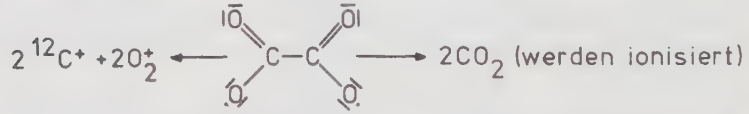
$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
1	$^{1}H^{+}$	H_2O, NH_3
2	$^{1}H_2^{+}$	H_2O, NH_3
12	$^{12}C^{+}$	CO_2, CO, $^{12}C_2\,^{1}H\,^{16}O^{+}$
14	$^{14}N^{+}$	NH_3
15	$^{14}N^{1}H^{+}$	NH_3
16	$^{16}O^{+}$	H_2O
22	$^{12}C^{16}O_2^{2+}$	CO_2

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
28	$^{12}C^{16}O^{+}$	CO, CO_2
32	$^{16}O_2^{+}$	ox
41	$^{12}C_2{}^{1}H^{16}O^{+}$	ox
44	$^{12}C^{16}O_2{}^{+}$	CO_2

In der zweiten Stufe tritt neben der Abspaltung von Ammoniak und Kristallwasser ein deutlicher Oxalat-Zerfall auf. Im Gegensatz zum Zerfall des α - Kupferdiamminoxalats tritt jedoch hier der $\frac{m}{e}$ = 32 Peak des $^{16}O_2^{+}$-Ions nicht in Begleitung des Peaks $\frac{m}{e}$ = 6 $^{12}C^{2+}$-Ions auf, so daß der Vorgang $C_2O_3 \longrightarrow O_2^{+} + C^{2+} + CO^{+}$ hier wohl nicht vorliegt. Jedoch wird hier der Zerfall der Ausgangsverbindung von einem Wertigkeitswechsel des Metallions begleitet:

$$Co_2^{3+}(C_2O_4)_3 \longrightarrow 2\,Co^{2+}C_2O_4 + 2\,CO_2$$

Dies legt einen anderen Zerfallsmechanismus nahe. Mit der Annahme, daß ein intermediäres, kurzlebiges Teilchen $\cdot\, O_2C - CO_2 \,\cdot$ abgespalten wird, das seinerseits weiterzerfällt, kann dies erklärt werden.



Wie beim α- Kupferdiamminoxalat treten auch hier zu Beginn des Zerfalls (1. und 2. Stufe) Teilchen der Masse 41 auf, die auf C_2HO^{+}-Ionen hinweisen. Es wäre denkbar, daß dabei gleichzeitig O_2^{2-}-Ionen entstehen, die vorübergehend die Gitterplätze der Oxalationen einnehmen.

Im Bereich des dritten Minimums der Vakuumkurve liegen die Maxima folgender $\frac{m}{e}$ - Peaks:

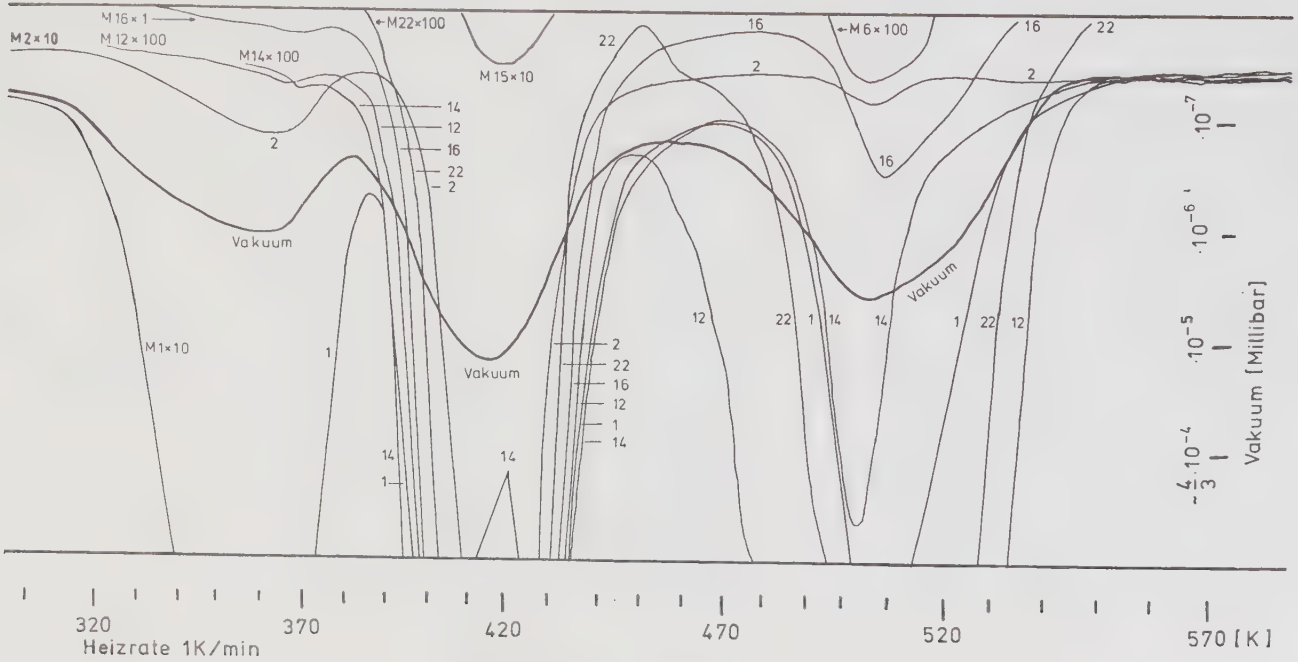
$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
1	$^{1}H^{+}$	H_2O, NH_3
2	$^{1,1}H_2^{+}$	H_2O, NH_3
6	$^{12}C^{2+}$	ox

$\frac{m}{e}$	Ion	Herkunft
12	$^{12}C^{+}$	CO_2, CO
14	$^{14}N^{+}$	NH_3
16	$^{16}O^{+}$	H_2O
22	$^{12}C^{16}O_2^{2+}$	CO_2
28	$^{12}C^{16}O^{+}$	CO, CO_2
32	$^{16,16}O_2^{+}$	ox
44	$^{12}C^{16}O_2^{+}$	CO_2

Auch in der dritten Zerfallsstufe findet eine Abspaltung von Ammoniak und Wasser statt. Jedoch treten hier nicht mehr Peaks der Masse 41 auf. Hingegen wird, wie bei der entsprechenden Kupferverbindung, der M32-Peak von einem kräftigen M28 und M6-Peak begleitet. Dies legt nahe, daß hier der Zerfall des Oxalats über die Abspaltung von C_2O_3-Teilchen erfolgt, die sowohl in C^{2+}, CO_2^{+} und CO^{+} als auch in Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zerfallen können. Sowohl die Tatsache, daß die C^{2+}-Ionen stets von O_2^{+} und CO^{+} begleitet wird, als auch die Erscheinung, daß sie nicht stets als Begleiter von CO_2^{+}, CO_2^{2+} und CO^{+}-Ionen auftreten, machen diesen Mechanismus wahrscheinlich.

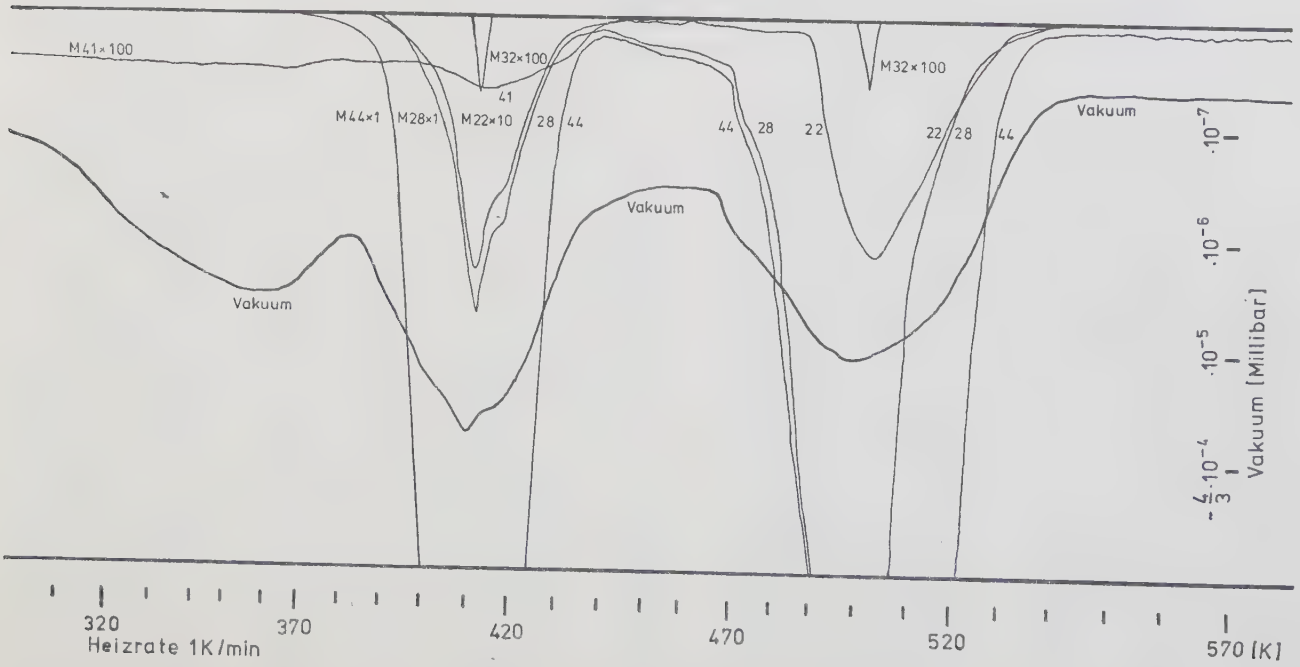
Temperaturabhängiges Massenspektrum von

Abb.51 $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ Teil 1



Temperaturabhängiges Massenspektrum von

Abb. 52 $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ Teil 2



Zusammenfassung des Kapitels 2.4.2

Die Untersuchung des thermischen Zerfalls des Kobalt(III)-hexamminoxalat-tetrahydrats zeigt, daß diese Verbindung in sehr komplizierter Weise zerfällt. Eine einfache stöchiometrische Beschreibung, wie dies zum Beispiel beim Kalziumoxalathydrat möglich ist, kommt hier nicht in Betracht. Es lassen sich jedoch Tendenzen aufzeigen, nach denen der Zerfall bevorzugt abläuft.

1) Bei Temperaturen zwischen 370 und 410 K verliert die Verbindung zunächst einen großen Teil ihres Kristallwassers, sowie einen Teil des Ammoniaks. Dabei dringt das Oxalat-Ion in die innere Koordinationssphäre des Komplexes ein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch das verbleibende Wasser vorwiegend koordinativ gebunden wird. Bei dieser Stufe der Zersetzung bleibt die oktaedrische Koordination des Kobalts, sowie seine Oxidationsstufe + 3 erhalten. Längeres Halten bei denselben Temperaturen führt schließlich zu Verbindungen, in denen das Kobalt die Oxidationsstufe + 2 erreicht, die Zusammensetzung der dabei entstehenden Produkte wird am besten in der Form:

$$CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot y\ H_2O\ , \quad x + y = 1.$$

wiedergegeben. Hierbei entsteht vermutlich ein stark fehlgeordnetes Gitter in dessen Hohlräumen Ammoniak und Wasser statistisch eingelagert werden.

2) Bei progressiver Temperaturführung kommt den unter 1) erwähnten wasserarmen Produkten des dreiwertigen Kobalts eine relative Stabilität zu. Bei Temperaturen gegen 470 K zerfallen sie jedoch und geben zunächst Produkte der Zusammensetzung $CoC_2O_4 \cdot x\ NH_3 \cdot y\ H_2O$, wobei der Zusammensetzung $x + y = 1$ eine erhöhte Stabilität zukommt. Dabei bleibt ein großer Teil der Co^{2+}-Ionen oktaedrisch koordiniert. Daneben liegen jedoch auch tetraedrisch koordinierte Zentralionen vor. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Komplex-Ion $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$.

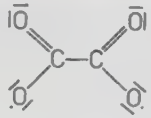
Bei längerer Temperaturkonstanz oder weiterer Erhöhung wird mehr und mehr Ammoniak und Wasser abgegeben, wobei $x + y \longrightarrow 0$ geht.
Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß die abgespaltenen Gase, Wasserdampf und Ammoniak, offenbar mit dem zurückbleibenden Festkörper im Gleichgewicht stehen.

3) Bei Temperaturen zwischen 520 und 620 K bricht auch das oben beschriebene Kobalt(II)-oxalt in seiner Gitterstruktur zusammen und es entsteht ein Gemisch aus Kobalt und Kobaltoxiden. Vermutlich ist hierbei Kobalt(II)-oxid das primäre feste Reaktionsprodukt. Dies Oxid wird in Folgereaktionen einerseits durch Kohlenmonoxid und Ammoniak reduziert, bzw. zum Teil in nichtstöchiometrische Nitride überführt /17/, andererseits bildet es über die Disproportionierung

$$4\ CoO \rightleftharpoons Co_3O_4 + Co$$

elementares Kobalt und Kobalt(II,III)-oxid.

4) Die thermische Abspaltung der Oxalationen erfolgt so, daß hierbei die C-C-Bindung zunächst erhalten bleibt; im Fall des $CoC_2O_4 \cdot xNH_3 \cdot y\ H_2O$ ist der primäre Reaktionsschritt also die Trennung der Co-O-bzw. C-O-Bindungen. Dabei werden bevorzugt kurzlebige C_2O_3-Partikel gebildet, die in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zerfallen.
Beim Obergang von Kobalt(III)- zum Kobalt(II)-oxalat treten hingegen mit hoher Wahrscheinlichkeit Di-Radikale der Form



auf, die unter beliebigen Atmosphären bei ca. 1000 Millibar Druck in Kohlendioxid zerfallen, während unter den ionisierenden Bedingungen des Massenspektrometers daneben $^{12}C^+$ und O_2^+ -Ionen gebildet werden.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Ausgangssubstanzen

Es wurden, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, stets analysenreine Präparate der Firma Merck eingesetzt. Der Beweis für ihre Reinheit wurde über die Analyse der daraus dargestellten Endprodukte erbracht.

3.2 Darstellungsmethoden

3.2.1 Kupferoxalat

Zur Darstellung des Kupferoxalats wurde im wesentlichen nach dem Verfahren I von Figgis et al. /70/ vorgegangen: zu einer ca. 1/10 molaren siedenden Oxalsäurelösung wurde eine ebenfalls 1/10 molare, siedende Kupfersulfatlösung langsam zugegossen und etwa 30 min am Kochen gehalten. Nach Abkühlen und längerem Stehenlassen zur Vervollständigung der Fällung wurde der hellblaue sehr feine Niederschlag solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Bariumchlorid-Lösung keinen Sulfatniederschlag mehr zeigte. Anschließend wurde drei Tage bei 383 K im Trockenschrank getrocknet. Man erhält ein staubfeines, hellblaues Pulver, das zur Klümpchenbildung neigt.

3.2.2 α -Kupferdiamminoxalat

Zur Darstellung des α - Kupferdiamminoxalats wurde nach Literaturhinweisen /11/, /12/, /14/ eine eigene Methode entwickelt, da sich die bislang beschriebenen Verfahren als sehr kritisch erwiesen.

In heißer, konzentrierter Ammoniaklösung wird unter ständigem Einleiten von Ammoniakgas Kupferoxalat bis zur Sättigung gelöst. Diese Lösung wird unter weiterem Einleiten von Ammoniak knapp am Sieden gehalten und bis zum halben Volumen eingedampft. Dabei fällt ein sandartiges, intensiv blaues Produkt aus, das heiß abfiltriert und unter Ammoniakgas über festen Natriumhydroxid bei Raumtemperatur getrocknet wird.
Das so gewonnene Produkt wird unter strömendem Ammoniak drei Stunden auf 373 K erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich im Stickstoffstrom von adsorbiertem Ammoniak gereinigt.

3.2.3 Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Die Darstellung der monoklinen (α) und orthorhombischen (β) Modifikation erfolgte nach den Vorschriften von Deyrieux et al. /3/.

α - Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Eine zum Sieden erhitzte Lösung (∿ 150 ml) von 13 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ wird unter Rühren zu einer gleichfalls siedenden Lösung von 20,2 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ gegeben. Das Oxalat wird also im doppelten molaren Überschuß angewandt. Nun hält man die Lösung 6 Stunden am Sieden, läßt unter ständigem Rühren über Nacht auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn chloridfrei. Anschließend wird er 24 h bei 383 K an der Luft getrocknet. Man erhält ein sehr feinkristallines rosa-rotes Pulver.

β- Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Zu einer siedenden Lösung von 13 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 300 ml Wasser, die mit Schwefelsäure schwach angesäuert wird, gibt man unter ständigem Rühren eine gleichfalls siedende, äquivalente Lösung von 6,89 g Oxalsäure in 100 ml Wasser. Danach wird sofort filtriert, chloridfrei gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum zwei Tage über Phosphorpentoxid getrocken.

Die Ausbeuten betrugen:
für α - $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ 8,85 g = 88,5 %
für β - $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ 6,71 g = 67,1 %
(keine Literaturangaben).

3.2.4. Kobalt (III)-hexamminoxalattetrahydrat

Es wurde ein eigenes Verfahren entwickelt, um mögliche Verunreinigungen gering zu halten. Nach den Angaben Gmelins wurde zunächst Kobalt(III)-hexamminchlorid dargestellt /51/. Das Produkt wurde IR-Spektroskopisch auf seine Identität und Reinheit untersucht. Zusätzliche potentiometrische Chloridbestimmungen ergaben einen Wert von 99,2% der Theorie.
Das Kobalt(III)-hexamminchlorid wurde als 1%ige wässerige Lösung über einen Anionenaustauscher (Lewatit M 600 G 3) in Kobalt(III)-hexammin-hydroxid-Lösung überführt.
Diese Lösung wurde direkt in eine auf 293 K temperierte äquimolare Oxalsäurelösung getropft, wobei ständig gerührt wurde. Hierbei fällt Kobalt(III)-

hexamminoxalattetrahydrat als feinkristallines, orange-rotes Pulver aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen.
Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei Zimmertemperatur im Vakuum über festem Natriumhydroxid getrocknet.
Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 89,7% des theoretischen Werts.

3.3 Analysen

3.3.1 Elementaranalyse

Zu C-, H-, N-Bestimmungen stand eine halbautomatische Anlage im Hause zur Verfügung. Dabei werden die Substanzen im Sauerstoffstrom verbrannt und die entstehenden Gase quantitativ gaschromatographisch bestimmt.

3.3.2 Oxalat-Analysen

Da alle untersuchten Oxalate in verdünnter Schwefelsäure löslich waren, wurde der Oxalat-Gehalt in der üblichen Weise durch Titration mit $\frac{n}{10}$ - Kaliumpermanganatlösung durchgeführt.

3.3.3 Ammoniakbestimmungen

Ammoniakbestimmungen wurden bei den Kobaltamminoxalaten zum Teil zusätzlich zur Elementaranalyse durchgeführt. Es wurde die Kjeldahl-Methode angewandt. Dazu wurden die Substanzen in 10%iger Schwefelsäure gelöst und dann zur Vertreibung des Ammoniaks mit einem großen Überschuß konzentrierter Natronlauge versetzt.

3.3.4 Kupferbestimmungen

Der Kupfergehalt wurde gemäß der Literaturvorschrift /71/ mit 0,01 M Titriplex III-Lösung und Murexid als Indikator komplexometrisch bestimmt. Zusätzlich wurde der Kupfergehalt gravimetrisch auf der Thermowaage durch Erhitzen der Oxalate an der Luft auf 673 K als Kupfer(II)-oxid ermittelt.

3.3.5 Kobaltbestimmung

Hierbei muß zwischen Kobalt(III)- und Kobalt(II)- Verbindungen unterschieden werden.
Bei den Kobalt(III)-Verbindungen erwies es sich als günstig, Einwaagen zwische 50 und 500 mg im Sauerstoffstrom in einem elektrisch beheizten Röhrenofen bei 773 K zu Kobalt (II,III)-oxid zu verbrennen, das dann auf der Analysenwaage ausgewogen wurde.
Dieses Verfahren wurde zum Teil auch bei Kobalt(II)-Verbindungen angewandt.
Bei den Kobalt(II)-oxalatdihydraten wurde der Kobalt-Gehalt komplexometrisch mit 0,1 M Titriplex III-Lösung und Murexid als Indikator bestimmt /72/.

Als dritte Methode wurden, analog zur Kufperbestimmung, die Verbindungen auf der Thermowaage an der Luft zu Kobalt (II,III)-oxid zersetzt.

3.3.6 Ergebnisse der Analysen

Kupferoxalat
Die theoretischen Werte wurden für $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$ berechnet.
Es ergaben sich folgende Werte:

	gefunden	berechnet	Methode
Kupfer	40,5%	41,3%	komplexometrisch
"	41,6%	"	TG
Oxalat	56,9%	57,38%	manganometrisch
Kohlenstoff	15,5%	15,66%	Elementaranalyse
Wasserstoff	0,14%	0,13%	"

α -Kupferdiamminoxalat

	gefunden	berechnet	Methode
Kupfer	34,2%	34,23%	komplexometrisch
"	34,1%	"	TG
Oxalat	47,4%	47,41%	maganometrisch
Kohlenstoff	13,0%	12,75%	Elementaranalyse
Wasserstoff	2,2%	2,14%	"

Kobalt(II)-oxalatdihydrat

α - Modifikation	gefunden	berechnet	Methode
Kobalt	31,9%	32,21%	komplexometrisch
	32,1%	"	TG
Oxalat	48,0%	48,01%	manganometrisch
Kohlenstoff	13,0%	12,75%	Elementaranalyse
Wasserstoff	2,2%	2,14%	"

β- Modifikation			
Kobalt	32,2%	32,21%	komplexometrisch
	32,1%	"	TG
Oxalat	48,1%	48,01%	manganometrisch
Kohlenstoff	12,8%	12,75%	Elementaranalyse
Wasserstoff	2,2%	2,14%	"

Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat

	gefunden	berechnet	Methode
Kobalt	18,1%	17,90%	gravimetrisch
"	18,0%	"	TG
Oxalat	40,1%	40,10%	manganometrisch
Ammoniak	31,2%	31,04%	Kjeldahl
Kohlenstoff	10,9%	10,95%	Elementaranalyse
Wasserstoff	6,8%	6,74%	"
Stickstoff	25,3%	25,53%	"

$4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Kobalt	35,1%	35,03%	TG
Kohlenstoff	13,6%	14,28%	Elementaranalyse
Wasserstoff	2,2%	2,25%	"
Stickstoff	10,8%	10,41%	"

3.4 Röntgenographische Untersuchungen

Es wurden ausschließlich Pulveraufnahmen gemacht, bei denen stets mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung gearbeitet wurde.
Den Auswertungen der Aufnahmen mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer wurde die $Cu_{K\alpha}$- Strahlung mit λ = 0,1541778 nm zugrunde gelegt, den Auswertungen der Guinier-Aufnahmen die $Cu_{K\alpha_1}$- Strahlung mit λ = 0,154050 nm.
Die Zählrohraufnahmen wurden nach der (220) Au α_1-Linie, $2\vartheta = 64{,}58^{\circ}$ korrigiert, die Guinier-Aufnahmen nach den Reflexen des Siliziums bei $4\vartheta = 56{,}88572^{\circ}$; $94{,}60722^{\circ}$; $112{,}24682^{\circ}$; $138{,}26270^{\circ}$ und $152{,}75554^{\circ}$.
Bei den Zählrohraufnahmen wurde die Intensität der Röntgeninterferenzen nach ihrer Höhe über dem Untergrund bewertet, wobei der stärksten Interferenz die relative Intensität $I/I_1 = 100$ zugeordnet wird.
Bei den Guinier-Aufnahmen wurde auf eine Ermittlung der Intensintäten verzichtet.

Im folgenden werden ausschließlich Aufnahmen von Substanzen tabellarisch wiedergegeben, die bislang nicht in der Literatur zu finden sind.

3.4.1 α-Kupfermonamminoxalat

Zählrohraufnahme des auf S. **51** f. beschriebenen Kupfermonamminoxalats. Eine Indizierung nach der Hanawalt-Methode über Verbindungen, deren stärkste Interferenzen mit ähnlichen Intensitäten unter annähernd denselben Winkeln erscheinen, gelang nicht.

Reflex Nr.	$\sin^2\vartheta$	I/I_1	d [nm]
1	15,71	100	0,56406
2	18,4	63,0	0,48216
3	18,8	15,8	0,47199
4	21,12	5,5	0,42064
5	22,55	11,8	0,39428
6	24,55	58,3	0,36259
7	27,83	8,7	0,32056
8	28,41	4,7	0,31415
9	29,58	8,7	0,30198
10	32,63	4,7	0,31415
11	33,32	7,1	0,26889
12	34,33	6,3	0,26121
13	36,59	6,3	0,24558
14	37,4	12,6	0,24044
15	38,6	3,2	0,23324

Reflex Nr.	$\sin^2\vartheta$	I/I_1	d [nm]
16	40,72	2,4	0,22157
17	43,1	5,5	0,20987
18	44,8	3,15	0,20230
19	46,13	3,15	0,19677
20	47,2	4,27	0,19255
21	48,61	1,57	0,18729
22	50,05	2,36	0,18224
23	50,6	4,27	0,18038
24	51,1	1,57	0,17874
25	52,68	2,36	0,17374
26	53,84	2,36	0,17027
27	55	3,15	0,16695
28	55,55	2,36	0,16543

Vergleicht man diese Aufnahme mit der von α- $Cu(NH_3)_2C_2C_4$, CuC_2O_4 + 0,1 H_2O, CuO, Cu_2O und Cu, fällt keiner der Reflexe dieser Verbindungen mit den oben tabellierten zusammen. Offensichtlich ist der Hauptbestandteil der oben untersuchten Probe also das von Langenfelderova postulierte (α-) $Cu(NH_3)C_2O_4$. Die in der Probe vorhanden 8,4% CuO werden nicht erfaßt.

Das entsprechende Strichdiagramm zeigt die Abb. 20 im Allgemeinen Teil.

3.4.2 Indizierung von Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat

Aufnahme: Guinier

Gittertyp: monoklin $a_0 = 1{,}0214$ nm

$b_0 = 1{,}3411$ nm $\beta = 105{,}015^0$

$c_0 = 0{,}4735$ nm

Reflex Nr.	4ϑ	d	$\lvert\sin^2\vartheta_{obs} - \sin^2\vartheta_{cal}\rvert$	h	k	l
1	26,05	0,6791	0,00252	1	1	0
2	26,775	0,6607	0,00039	0	2	0
3	34,50	0,5136	0,00149	2	0	0
4	36,75	0,4823	0,00197	2	1	0
			0,00194	- 1	0	2
5	43,82	0,4053	0,00032	1	3	0
6	44,32	0,4008	0,00065	2	2	0
7	45,70	0,3888	0,00012	- 2	0	1
8	50,69	0,3510	0,00258	1	1	1
			0,00417	- 2	2	1
			0,00463	0	4	0
9	53,75	0,3314	0,00006	2	3	0
			0,00045	1	2	1
10	55,39	0,3218	0,00004	- 1	3	1
11	56,55	0,3153	0,00081	1	4	0

Reflex Nr.	4 ϑ	d	$\lvert \sin^2\vartheta_{obs} - \sin^2\vartheta_{cal} \rvert$	h	k	l
12	57,60	0,3097	0,00094	- 3	0	1
13	59,79	0,2986	0,00017	2	0	1
			0,00046	- 3	1	1
14	61,79	0,2891	0,00000	1	3	1
15	64,25	0,2783	0,00058	2	4	0
			0,00060	- 3	2	1
16	66,30	0,2700	0,00023	0	4	1
17	67,13	0,2667	0,00092	0	5	0
18	68,01	0,2634	0,00098	3	3	0
19	69,00	0,2597	0,00062	1	5	0
20	70,01	0,2561	0,00201	- 3	3	1
			0,00143	- 2	4	1
21	72,60	0,2473	0,00050	4	0	0
22	73,90	0,2431	0,00041	4	1	0
23	74,69	0,2406	0,00058	- 4	1	1
24	75,30	0,2387	0,00045	3	0	1
25	76,65	0,2346	0,00012	3	4	0
26	77,90	0,2340	0,00042	4	2	0
			0,00031	0	5	1
27	80,89	0,2228	0,00035	2	4	1
			0,00038	- 1	2	2
28	82,83	0,2178	0,00019	1	6	0
29	83,90	0,2152	0,00020	- 4	3	1
30	87,45	0,2068	0,00222	1	1	2
			0,00158	- 2	3	2
			0,00194	- 3	2	2
			0,00137	3	5	0
31	90,43	0,2003	0,00069	0	6	1
32	94,975	0,1193	0,00073	1	3	2
33	97,69	0,1863	0,00130	- 4	2	2
34	100,25	0,1818	0,00074	- 3	4	2
			0,00052	4	5	0
35	104,25	0,1753	0,00001	- 2	5	2
36	107,18	0,1709	0,00219	- 5	1	2
			0,00296	5	4	0
37	109,89	0,1670	0,00034	3	1	2
38	112,00	0,1641	0,00026	- 6	2	1
39	113,42	0,1622	0,00088	- 1	6	2
40	114,90	0,1603	0,00123	0	6	2
			0,00164	- 2	6	2
			0,00182	- 5	5	1
			0,00167	6	2	0
			0,00167	- 6	2	0
41	119,25	0,1549	0,00037	2	5	2
42	121,05	0,1528	0,00012	- 1	2	3
			0,00043	- 6	1	2
43	128,70	0,1446	0,00031	2	6	2
44	141,25	0,1332	0,00044	1	4	3
			0,00042	2	2	3
			0,00017	5	0	2
45	145,25	0,1301	0,00048	2	3	3

3.4.3 Indizierung von 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Aufnahme: Guinier

Gittertyp: kubisch, F

a_o = 0,7652 nm

Reflex Nr.	4 ϑ	d	$\sin^2\vartheta_{obs.}$	$\sin^2\vartheta_{cal}$	h	k	l
1	23,10	0,76549	0,01012	0,01013	1	0	0
2	33,35	0,53119	0,02104	0,02026	1	1	0
3	57,08	0,31249	0,06076	0,06079	2	1	1
4	69,10	0,25980	0,08818	0,09119	3	0	0
			0,08818	0,09119	2	2	1
5	73,48	0,24441	0,09932	0,10132	3	1	0
6	85,60	0,21110	0,13314	0,13172	3	2	0
7	89,20	0,20299	0,14399	0,14185	3	2	1
8	105,10	0,17399	0,19597	0,19251	3	3	1
9	112,10	0,16393	0,22077	0,22291	3	3	2
10	120,90	0,15301	0,25341	0,25331	4	3	0
			0,25341	0,25331	5	0	0

3.5 Magnetisches Verhalten

Die magnetischen Messungen wurden auf einer Gouy-Waage durchgeführt (Zylindermethode mit vertikaler Anordnung). Die Molsuszeptibilitäten wurden nach der Formel

$$\chi_{Mol} = \frac{2h \cdot \Delta m \cdot MG}{W \cdot H'^2_{max}} \qquad [cm^3/Mol]$$

berechnet, wobei

h = Substanzhöhe in cm

Δm = scheinbare Gewichtsänderung in mg

MG = Molekulargewicht

W = Substanzeinwaage in g

$H'^2_{max} = H^2_{max} / g$ (H^2_{max} in Oerstedt, bekannt als Funktion des Erregerstroms, und g Erdbeschleunigung)

bedeuten.

Die Proberöhrchen wurden im Hochvakuum abgefüllt.

Zur diamagnetischen Korrektur wurden für das Oxalat-Ion die im Gmelin /73/ angegebenen Werte benutzt, im übrigen die üblichen Literaturwerte /74/.

Abgesehen vom Kupferoxalat sowie einer Angabe über eine nicht näher bezeichnete Modifikation des Kobalt(II)-oxalatdihydrats liegen über die im folgenden angeführten Verbindungen keine Literaturangaben vor.

3.5.1. α - Kupferdiamminoxalat

Die Auswertung ergibt im gesamten Temperaturbereich paramagnetisches Verhalten; trägt man $1/\chi_{Mol}$ gegen T [K] auf, so erhält man eine Gerade. Sie ist durch die Gleichung

$$y = ax + b$$

gegeben; hierbei sind: $y = 1/\chi_{Mol}$, x = T [K], a und b Stoffkonstante. Aus 12 Meßwertpaaren wurde die Gerade nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate angeglichen. a und b wurden aus den Gleichungen

$$a = \frac{\sum x \cdot \sum xy - \sum x^2 \cdot \sum y}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2} \quad \text{und} \quad b = \frac{\sum x \cdot \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2}$$

berechnet /75/.

MG: 185,634 Füllhöhe : h = 18,24 cm
Einwaage: m = 0,3558 g Magnetfeld: $H'^2_{max} = 5{,}422 \cdot 10^6$ mg · cm^{-2}
Diamagnetischer Korrekturfaktor: $-82{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol

Die Vormessung bei Raumtemperatur ergab:

$\chi_{Mol} = 1{,}554 \cdot 10^{-3}$ cm^3/Mol $\quad 1/\chi_{Mol} = 643{,}5$ Mol/cm^3

$\mu_{eff.} = 1{,}910$ B.M. (= Bohr'sche Magnetone)

Die Temperaturen und Meßdaten der temperaturabhängigen Magnetmessung sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

T [K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^{-3}$	μ_{eff}	$1/\chi_{Mol}$	$1/\chi^*_{Mol}$
93	4,248	1,781	235,4	240,0
113	3,570	1,799	280,1	279,4
133	3,093	1,816	323,3	318,7
153	2,751	1,837	363,5	358,1
193	2,291	1,883	436,5	436,8
213	2,212	1,903	471,5	476,1
233	1,950	1,908	512,8	515,5
253	1,805	1,931	554,0	554,8

T [K]	χ_{Mol}	μ_{eff}	$1/\chi_{Mol}$	$1/\chi^{*}_{Mol}$
273	1,657	1,919	594,2	594,1
293	1,580	1,926	632,9	633,5
303	1,530	1,927	653,6	653,2
311	1,488	1,928	672,0	669,0

Die Ausgleichsgerade wurde aus den Wertpaaren T [K], $1/\chi^{*}_{Mol}$ berechnet zu

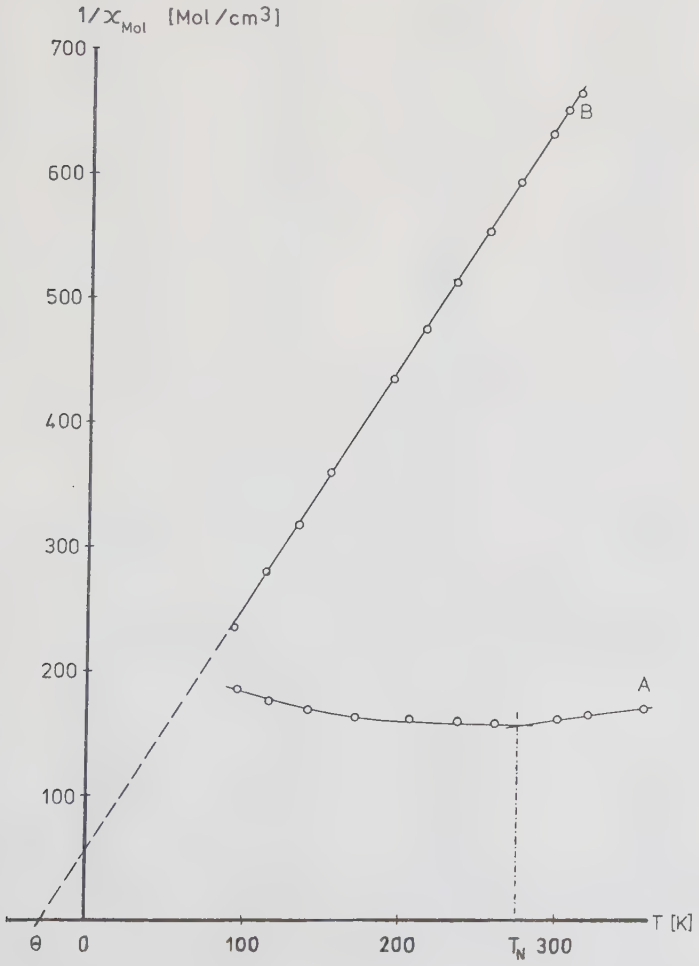
$$1/\chi_{Mol} = 1{,}967286 \cdot T\,[K] + 56{,}766054$$

Mit dieser Gleichung ergibt sich für 293 K $1/\chi^{*}_{Mol}$ = 633,5. Dieser Wert weicht von dem der Vormessung bei Raumtemperatur um nur - 1,55% ab.
Aus $y = ax + b$ ergibt sich für $y = 0$ x zu $-\frac{b}{a}$. Entsprechend kann der Schnittpunkt mit der Temperaturachse zu 0 = 28,9 K berechnet werden.

Abb. 53
Magnetisches Verhalten von

A: $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ (nach Figgis [25])

B: α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$ (eigene Daten)



3.5.2 Kobalt(II)-oxalatdihydrat

1) α - $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$

T [K]	χ_{Mol} [$\cdot 10^{-3} cm^3/Mol$]	μ_{eff} [B.M.]	$1/\chi_{Mol}$ [Mol/cm^3]	$1/\chi^*_{Mol}$
83,16	23,758	3,979	42,1	40,80
103,16	21.243	4,190	47,1	46,27
123,16	19,053	4,336	52,5	51,75
143,16	17,309	4,455	57,8	57,22
163,16	15,795	4,544	63,3	62,69
183,16	15,134	4,712	66,1	68,16
203,16	13,914	4,759	71,9	73,64
223,16	12,865	4,796	77,7	79,11
243,16	11,981	4,831	83,5	84,58
263,16	11,254	4,871	88,9	90,06
273,16	10,872	4,877	92,0	92,79
283,16	10,471	4,873	95,5	95,53
293,16	10,010	4,848	99,9	98,26
303,16	9,893	4,901	101,1	101,00
323,16	9,320	4,912	107,3	106,47
343,16	8,908	4,948	112,3	111,95
363,16	8,421	4,949	118,8	117,42

*) Diese Werte wurden aus der Ausgleichgeraden errechnet.

Die Ausgleichsgerade ergibt sich zu

$$1/\chi^*_{Mol} = 0{,}273712 \cdot T\ [K] + 18{,}02247$$

Daraus ergibt sich θ zu - 18,022475 : 0,273712 = - 65,8 K

2) β - $CoC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$

Wegen apparativer Schwierigkeiten konnte von der β-Modifikation nur eine temperaturabhängige Messung bei T > 293 K gemacht werden.

T [K]	χ_{Mol} [$\cdot 10^{-3} cm^3/Mol$]	μ_{eff} [B.M.]	$1/\chi_{Mol}$ [Mol/cm^3]	$1/\chi^*_{Mol}$
303,16	9,813	4,882	101,9	101,69
313,16	9,558	4,896	104,6	104,66
323,16	9,313	4,910	107,4	107,63
343,16	8,808	4,920	113,5	113,57
353,16	8,576	4,925	116,6	116,54
363,16	8,364	4,933	119,6	119,51

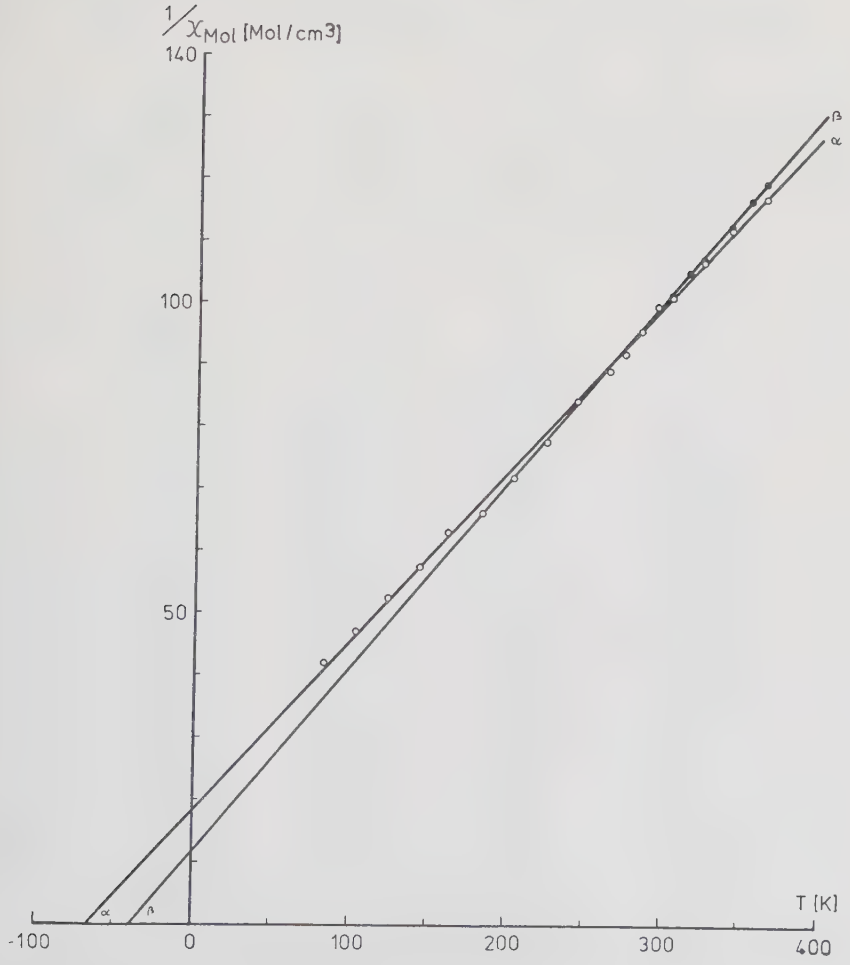
Damit ergibt sich die Ausgleichsgerade zu

$$1/\chi^*_{Mol} = 0{,}297143 \cdot T\ [K] + 11{,}592,$$

woraus sich θ zu -39,0 K berechnet.

Abb. 54 Magnetisches Verhalten

von α-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ und β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



3.5.3 Das magnetische Verhalten der wasserarmen Kobalt(II)-oxalate

Die prinzipiell wichtigsten magnetischen Möglichkeiten der Co(II)-Verbindungen wurden bereits in Kapitel 2.3.1 aufgezeigt. Die wasserarmen Formen beider Modifikationen zeigen paramagnetisches Verhalten.
Messungen bei 293 K ergeben für α-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$ ein μ_{eff} von 4,608 B.M. für β - $CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$ ein μ_{eff} von 4,660 B.M. Daraus kann geschlossen werden, daß in diesem Fall beide Verbindungen als tetraedrisch koordinierte Co(II)-high-spin-Komplexe vorliegen.

Weitere Schlüsse sind durch den unterschiedlichen Wassergehalt der Proben nicht gerechtfertigt.
Die folgenden Tabellen geben die Meßwerte aus den Temperaturprogramm sowie die Ausgleichsgeraden und die daraus berechneten $1/\chi^*_{Mol}$ -Werte wieder.

1) α-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$

T [K]	χ_{Mol} [$\cdot 10^{-3} cm^3/Mol$]	μ_{eff} [B.M.]	$1/\chi_{Mol}$ [Mol/cm^3]	$1/\chi^*_{Mol}$
83,16	19,063	3,564	52,5	49,07
103,16	17,647	3,819	56,7	54,92
123,16	17,062	4,103	58,6	60,78
149,16	14,963	4,143	66,8	66,63
163,16	13,866	4,257	72,1	72,48
183,16	12,826	4,338	78,0	78,34
203,16	11,952	4,410	83,7	84,19
223,16	11,198	4,474	89,3	90,05
243,16	10,541	4,531	94,9	95,90
263,16	9,953	4,580	100,5	101,75
273,16	9,669	4,600	103,4	104,68
283,16	9,387	4,614	106,5	107,61
293,16	9,077	4,617	110,2	110,53
303,16	8,876	4,643	112,7	113,46
323,16	8,421	4,669	118,8	119,32
343,16	8,017	4,694	124,7	125,17
363,16	7,448	4,718	134,3	133,95
393,16	7,114	4,733	140,6	139,80
413,16	6,845	4,759	146,1	145,66
433,16	6,572	4,775	152,2	151,51
443,16	6,451	4,785	155,0	154,44

Die Ausgleichsgerade ergibt sich damit zu

$$1/\chi^*_{Mol} = 0{,}2926981 \cdot T\ [K] + 24{,}715129,$$

der daraus ermittelte Wert für $1/\chi_{Mol}$, 293 K, weicht vom Wert der Zimmertemperaturmessung um + 0,06% ab.

θ ergibt sich zu - 24,715129 : 0,2926981 = - 84,44 K.

2) β - $CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$

Hier mußte wegen apparativer Schwierigkeiten der Bereich zwischen 223 und 293 K ausgeklammert werden.

T [K]	χ_{Mol} [$\cdot 10^{-3} cm^3/Mol$]	μ_{eff} [B.M.]	$1/\chi_{Mol}$ [Mol/cm^3]	$1/\chi^*_{Mol}$
83,16	19,129	3,570	52,3	48,65
103,16	18,117	3,870	55,2	54,33
123,16	16,394	4,022	61,0	60,02
143,16	14,802	4,120	67,6	65,71
163,16	13,963	4,272	71,6	71,40
183,16	12,761	4,327	78,4	77,08
203,16	12,216	4,459	81,9	82,77
303,16	8,988	4,672	111,3	111,21
323,16	8,572	4,710	116,7	116,89
343,16	8,172	4,740	122,4	122,58
363,16	7,802	4,764	128,2	128,27
383,16	7,456	4,784	134,1	133,95
403,16	7,147	4,804	139,9	139,64
423,16	6,861	4,822	145,8	144,33
443,16	6,596	4,839	151,6	151,02

Die Ausgleichsgerade nimmt hier die Form

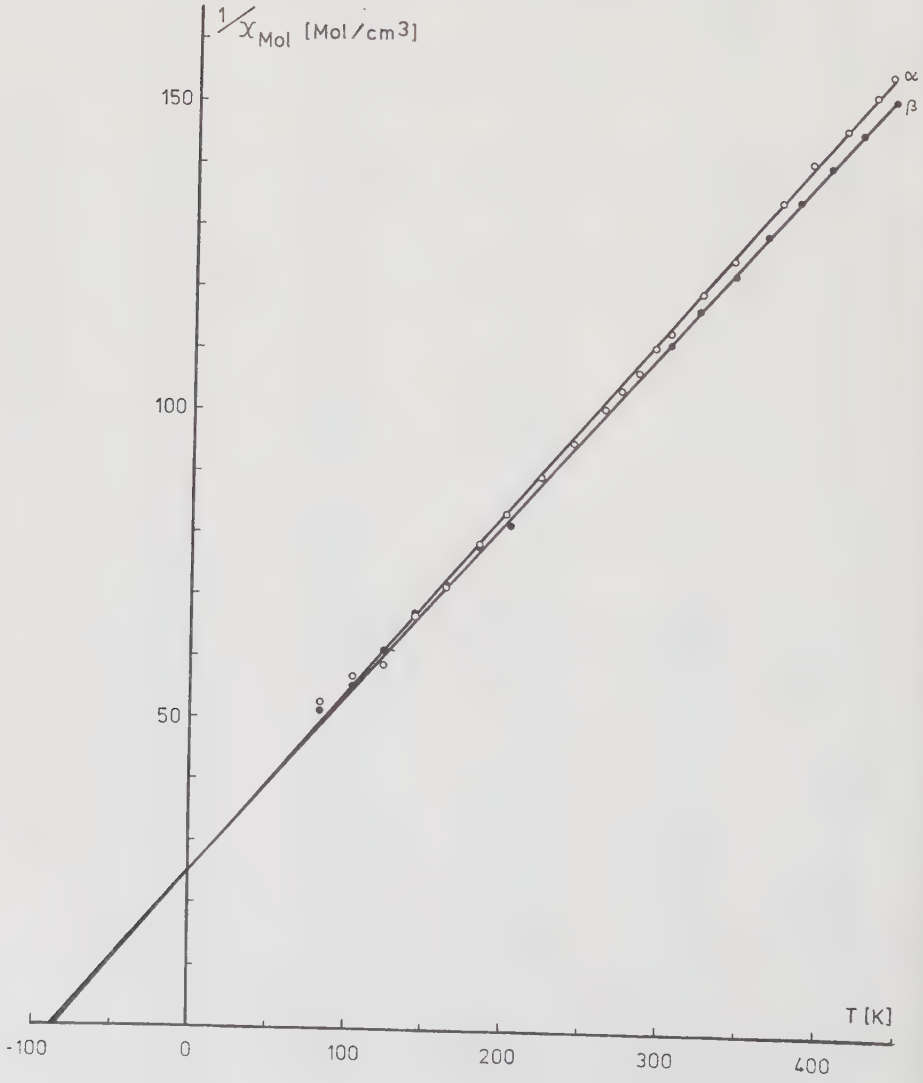
$$1/\chi^*_{Mol} = 0{,}284351 \cdot T\ [K] + 25{,}002110 \text{ an.}$$

Der daraus ermittelte Wert für $1/\chi_{Mol}$ bei 293 K weicht von dem der Zimmertemperaturmessung am + 0,24% ab.

θ ergibt sich aus - 25,00211 : 0,284351 = - 87,9 K.

Abb. 55 Magnetisches Verhalten

von α-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\,H_2O$ und β-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\,H_2O$



3.5.4 $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Die temperaturabhängige Messung an $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

T [K]	χ_{Mol}	$1/\chi_{Mol}$	μ_{eff}	$1/\chi^*_{Mol}$
103,16	0,017756	56,3	3,831	54,296
133,16	0,015235	65,6	4,031	64,214
163,16	0,013421	74,5	4,188	74,132
193,16	0,011947	83,7	4,300	84,051
223,16	0,011029	90,7	4,440	93,969
253,16	0,009713	103,0	4,438	103,887
283,16	0,008869	112,8	4,485	113,805
313,16	0,008055	124,1	4,495	123,724
343,16	0,007557	132,3	4,557	133,642
373,16	0,007032	142,2	4,585	143,560
403,16	0,006595	151,6	4,615	153,478
433,16	0,006242	160,2	4,654	163,397
457,16	0,005934	168,5	4,661	171,312

Daraus folgt die Gleichung:

$$1/\chi^*_{Mol} = 0{,}330609 \cdot T\ [K] + 20{,}190030$$

$$1/\chi^*_{Mol}{}_{293\ K} = 117{,}1114,\quad \mu_{eff}{}_{293\ K} = 4{,}488\ B.M.$$

$$\theta = -61{,}0\ K$$

3.5.5 $4\ CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$

T [K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^3$ [cm^3/Mol]	μ_{eff} [B.M.]	$1/\chi_{Mol}$ [Mol/cm^3]	$1/\chi^*_{Mol}$
113	22,164	4,483	45,1	44,849
143	18,890	4,654	52,9	62,784
173	16,544	4,791	60,4	60,719
203	14,577	4,871	68,6	68,654
233	13,050	4,937	76,6	76,589
263	11,828	4,993	84,5	84,524
293	10,846	5,047	92,2	92,459
323	9,970	5,080	100,3	100,394
353	9,197	5,101	108,7	108,329

Daraus ergibt sich die Ausgleichsgerade zu

$$1/\chi_{Mol} = 0{,}2645 \cdot T\ [K] + 14{,}918069$$

$\mu_{eff\ 293\ K}{}_{gemessen}$: 5,047 B.M. $\mu_{eff\ korrigiert}$ = 5,039 B.M.

Abweichung vom Wert der Ausgleichsgerade: + 0,15% für μ_{eff} gemessen.

θ = - 14,918069 : 0,2645 = - 56,4 K

Mit der Näherung $\mu_{eff} = \mu_{spin\ only} \left(1 - \frac{4\lambda}{10\ Dq}\right)$

und einem Durchschnittswert für = - 530 cm^{-1} läßt sich danach nach Auflösen nach 10 Dq ein Wert von

$$10\ Dq = \frac{4\lambda \cdot \mu_{spin\ only}}{\mu_{spin\ only} - \mu_{eff}} = \frac{4 \cdot (-530) \cdot 3{,}873}{3{,}873 - 5{,}039} = 7042\ cm^{-1}$$

abschätzen.

Die Verbindung verhält sich im gemessenen Bereich eindeutig als magnetisch normaler oktaedrisch koordinierter Kobalt(II)-Komplex.

Abb. 56 Magnetisches Verhalten von $4CoC_2O_4 \cdot 5NH_3$

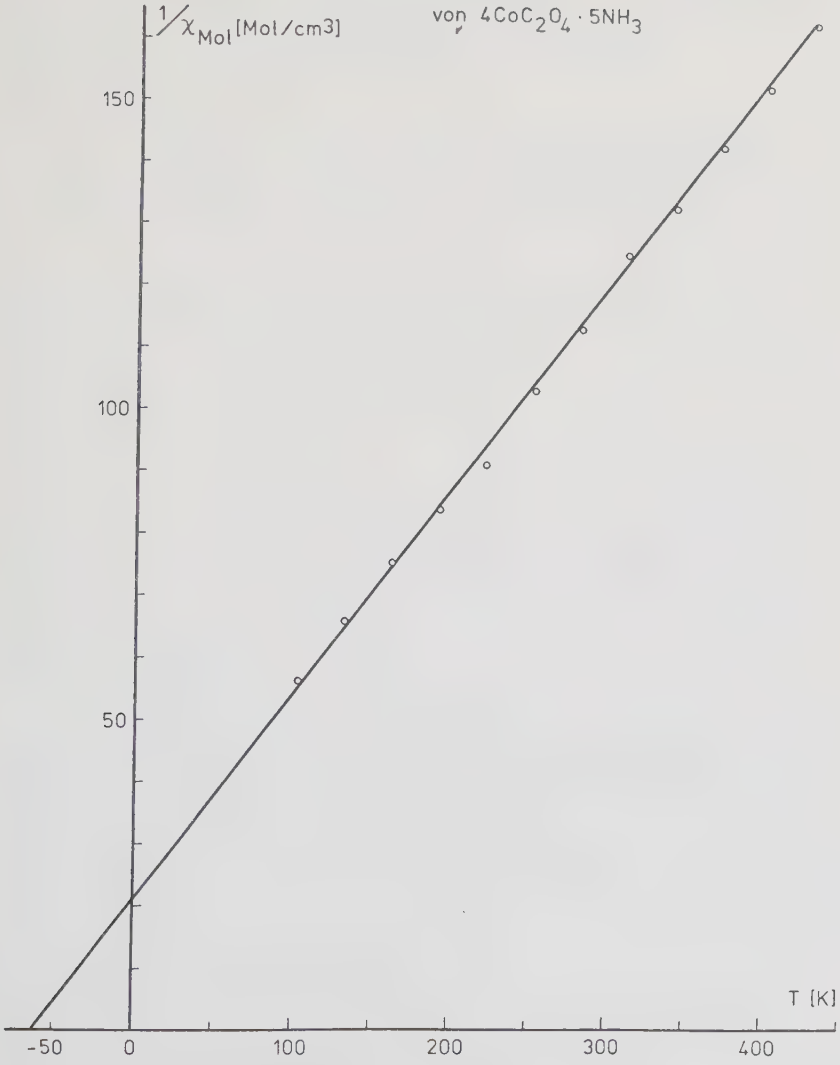
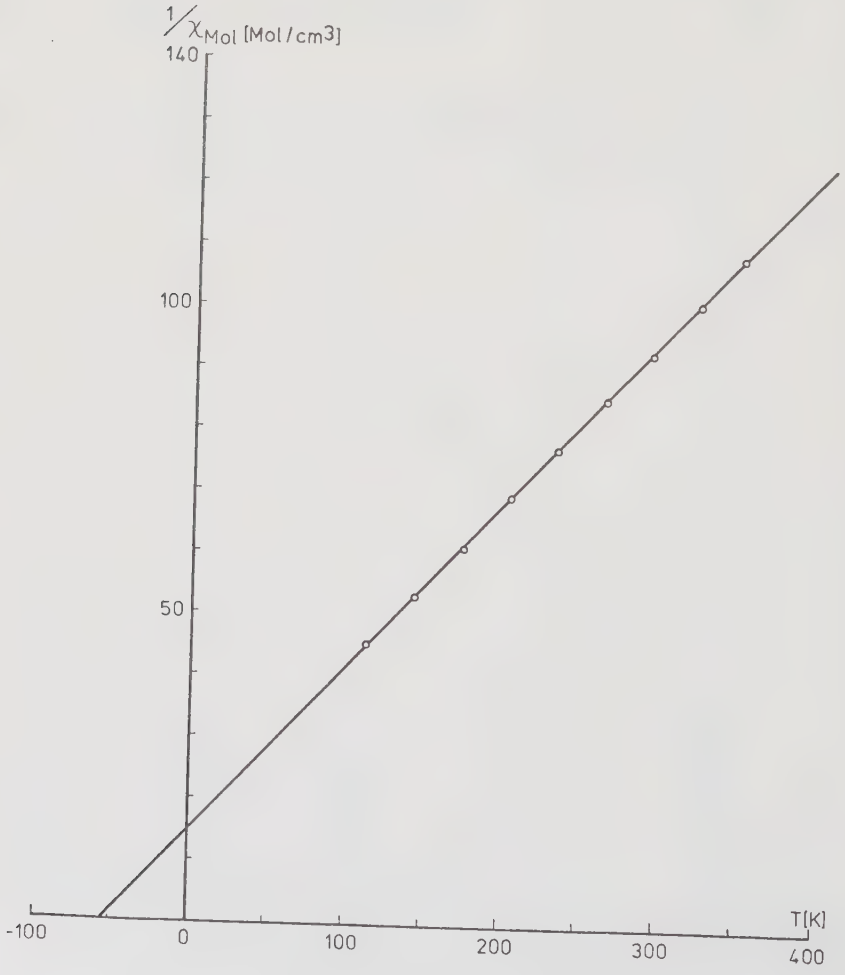


Abb. 57 Magnetisches Verhalten

des violetten Thermolyseprodukts von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$



3.6 Optische Spektren

Die Spektren wurden (mit einer Ausnahme) im ultravioletten und sichtbaren Bereich als Reflexionsspektren aufgenommen. Es stand ein Beckman Spektrophotometer Acta M VII zur Verfügung. Als Weißstandard diente Bariumsulfat. Die Vermessung dieses Bereichs läßt Aussagen über den Oxidationsgrad des Zentralatoms sowie über seine Koordination zu.
Im infraroten Bereich wurden die Spektren mit einem Beckman Spektrophotometer IR 12 gemessen. Alle Proben wurden als KBr-Presslinge eingebracht. Für den fernen Infrarotbereich stand ein Bruker IFS 114 c Spektrometer zur Verfügung. Hier wurden die Proben als Polyethylen-Presslinge eingebracht.

Die Raman Spektren wurden auf einem Coderg-Spektrometer angefertigt. Als Erregerlicht diente zur Aufnahme des Kupferoxalatspektrums ein Argon-Laser (λ = 514,5 nm), für die übrigen Verbindungen erwies sich die Benutzung eines Krypton-Lasers (λ = 647,1 nm) als günstiger.
Geeignete Laser zur Untersuchung der Kobalt(II)-Verbindungen standen nicht zur Verfügung.
Aufgrund der IR- und Ramanspektren konnten Aussagen über die Symmetrie des Oxalations in der jeweiligen Verbindung gemacht werden. Bei den Kobalt-Verbindungen konnten Änderungen der Me-O-Bindungslänge beim Reaktionsfortschritt ermittelt werden. Der Übergang von Co^{3+} zu Co^{2+} ist im IR-Spektrum sichtbar. Ebenso sind Aussagen über die Koordination der Ammoniakmoleküle zum Zentralatom möglich.
Weitergehende Aussagen sind in den entsprechenden Abschnitten des Allgemeinen Teils bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt. Es soll an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei allen untersuchten Verbindungen deutliche spektroskopische Unterschiede der Zerfallszwischenprodukte im Vergleich mit den Ausgangsprodukten auftraten. Die daraus gewonnenen Informationen waren zur Beschreibung der festen Zerfallsprodukte stets wertvoll, oft sogar unerläßlich.
Alle im folgenden vorgestellten Spektren sind in der Literatur entweder gar nicht oder nur auszugsweise erwähnt.

3.6.1 UV-vis-Spektren

3.6.1.1 α - Kupferdiamminoxalat

Das Reflexionsspektrum des α-Kupferdiamminoxalats wurde bereits im Allgemeinen Teil besprochen, so daß hier die Beschränkung auf die Darstellung der Meßkurven gerechtfertigt ist.

3.6.1.2 Kobalt(II)-oxalatdihydrate

Hier gilt sinngemäß dasselbe wie unter Punkt 3.6.1.1.

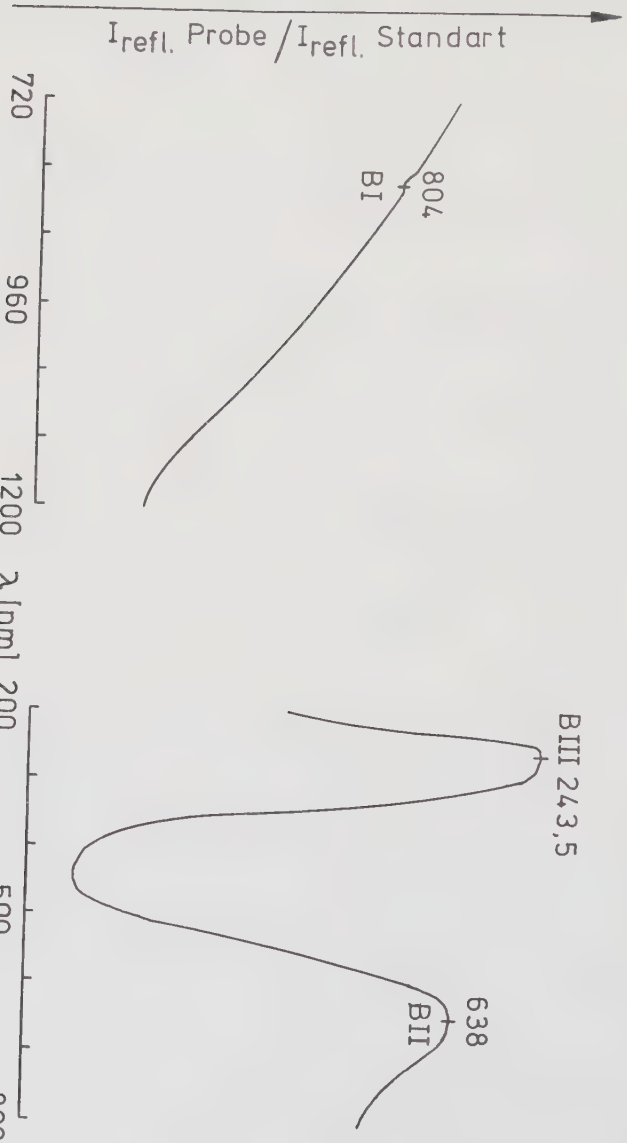
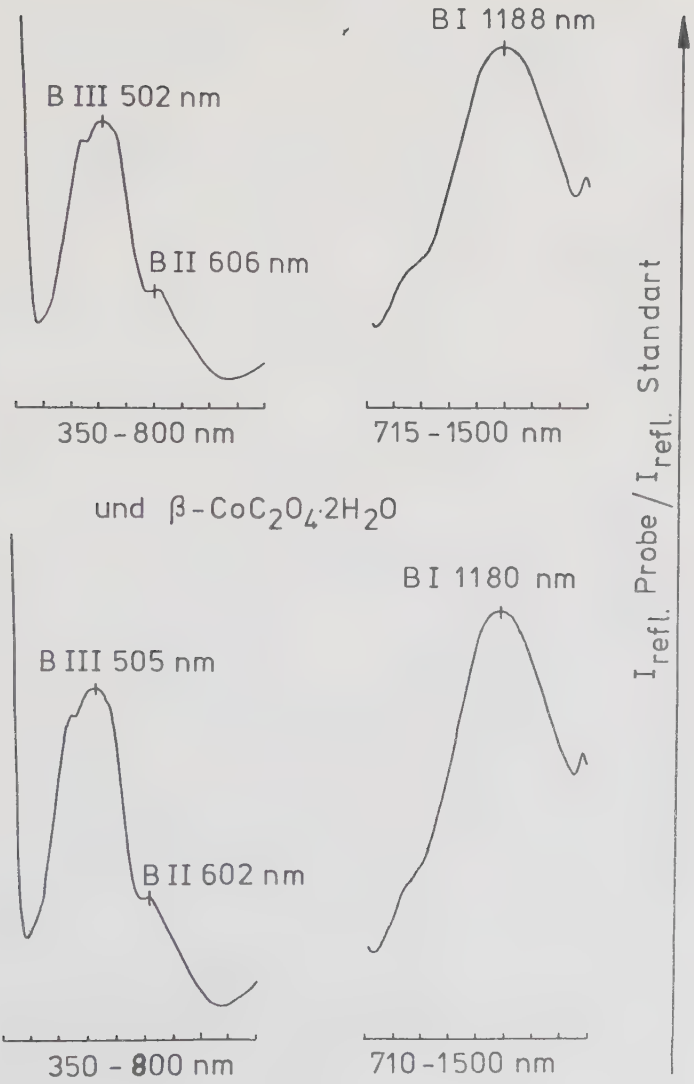


Abb. 58

Abb.59 Reflexionsspektren von

α-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



und β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

3.6.1.3 Wasserarme Kobalt(II)-oxalate

Die Reflexionsspektren dieser Verbindungen zeigen deutlich den Übergang von der oktaedrischen zur tetraedrischen Koordination der Kobalt(II)-Ionen, der mit der Entwässerung der Dihydrate verbunden ist.

Im gemessenen Bereich findet man für beide Modifikationen folgende Werte:

1) α $CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$

ν_2	$^4A_2$	$^4T_1(F)$	1172,4 nm	= 8529,5 cm^{-1}
ν_3	$^4A_2$	$^4T_1(P)$	533,5 nm	= 18744,1 cm^{-1}

2) β - $CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$

ν_2	$^4A_2$	$^4T_1(F)$	1193,7 nm	= 8377,3 cm^{-1}
ν_3	$^4A_2$	$^4T_1(P)$	529,1 nm	= 18900,0 cm^{-1}

Daraus kann 10 Dq und B errechnet werden:

$$10\,Dq = \frac{1}{34} \cdot \left[9\,(\nu_2 + \nu_3) - \left\{81\,(\nu_2^2 + \nu_3^2) - 178\,\nu_2\,\nu_3\right\}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$B = \frac{1}{15}\,(\nu_2 + \nu_3 - 30\,Dq)$$

und, in Verbindung mit den gemessenen μ_{eff}-Werten, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ:

$$\lambda = -\frac{(\mu_{eff} - \mu_{spin\ only}) \cdot 10\,Dq}{4\,\mu_{spin\ only}}$$

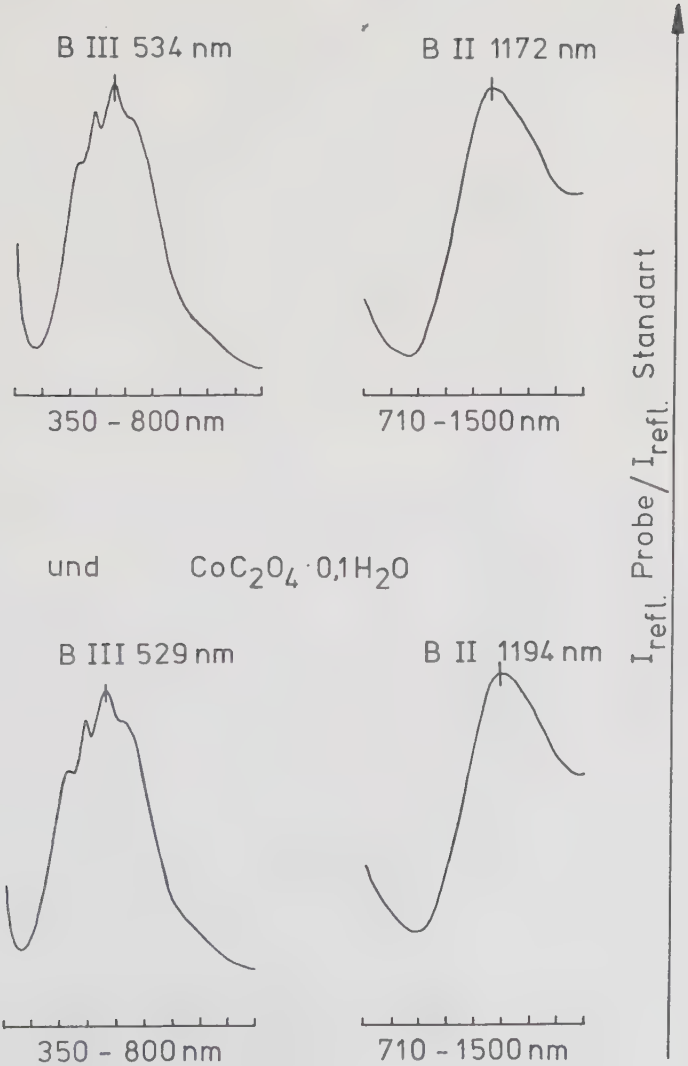
Dabei erhält man für

α - $CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$: 10 Dq = 4861,6 cm^{-1}
B = 825,9 cm^{-1}
λ = 235,4 cm^{-1}

β - $CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$: 10 Dq = 4861 cm^{-1}
B = 846,3 cm^{-1}
λ = 246,9 cm^{-1}

Abb. 60 Reflexionsspektren von

α-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}3H_2O$



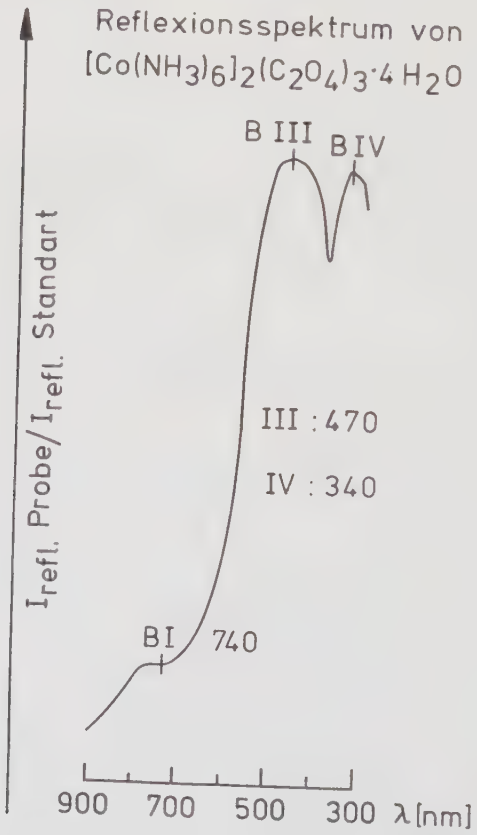
3.6.1.4 Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat

Das Reflexionsspektrum der Titelverbindung zeigt deutlich die beiden spinerlaubten Elektronenübergänge

BIII: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$ und B IV: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$

der spinverbotene Übergang $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$ tritt als Schulter BI in Erscheinung. Der ebenfalls spinverbotene Übergang BII: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$, der zwischen 565 und 680 nm schwach zu sehen sein könnte, wird hier vom steilen Anstieg der dritten Bande überdeckt.

Abb. 61



Mit diesen Bandenlagen läßt sich der 10 Dq-Wert sowie der Racah-Parameter B für das $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Ion in Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat bestimmen:

$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	E/B	B	10 Dq [cm^{-1}]
21277	32,3	659,3	23209
29411	45,3	649,8	22874
13514	21,1	640,5	22546

Durch Mittelwertbildung ergibt sich daraus für $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ ein Dq-Wert von 22876 cm^{-1} und ein B-Wert von 649,9 cm^{-1}.
Mit dem Racah-Parameter für das freie Ion (B = 1050 cm^{-1}) ergibt sich aus

$$\beta = \frac{B_{komplexiert}}{B_{freies\ Ion}} \quad \text{zu} \quad \frac{649,9}{1050} = 0,618$$

Die Literaturangaben für den 10 Dq-Wert des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Ions liegen zwischen 22800 und 23000 cm^{-1}. /49/, /76/.

3.6.1.5 Kobalt(III-)hexamminoxalat

Das Reflexionsspektrum zeigt vier Elektronenübergänge

Elektron-Übergang	gefunden	Literaturwerte gefunden	berechnet
BIII: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$	20830 cm^{-1}	21100 cm^{-1}	21200 cm^{-1}
B IV: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$	29420 cm^{-1}	29600 cm^{-1}	29600 cm^{-1}
BI : $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$	13300 cm^{-1}	13400 cm^{-1}	13500 cm^{-1}
BII : $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	16670 cm^{-1}	17000 cm^{-1}	17700 cm^{-1}

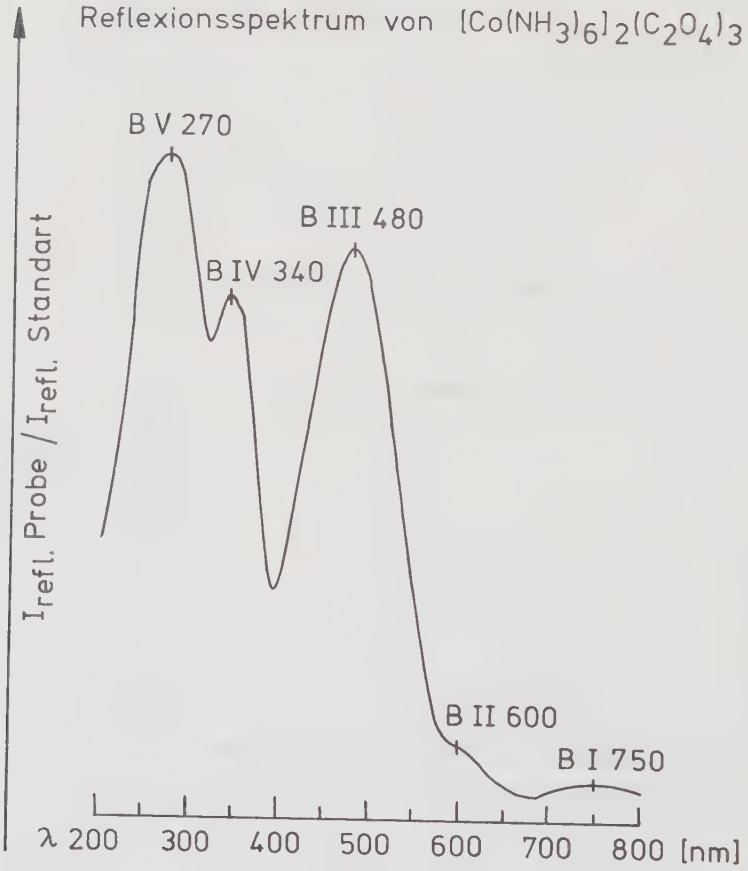
Daraus ergeben sich aus dem Tanabe Suganodiagramm für d^6-Ionen folgende Werte für E/B, B und 10 Dq:

$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	E/B	B	10 Dq
29420	41,4	710,6	22010
20830	27,5	757	23460
16670	23,9	697,5	21640
13300	18,0	738,8	22900

Durch Mittelwertbildung ergibt sich daraus B zu 725 cm^{-1} und Dq zu 22500 cm^{-1}.

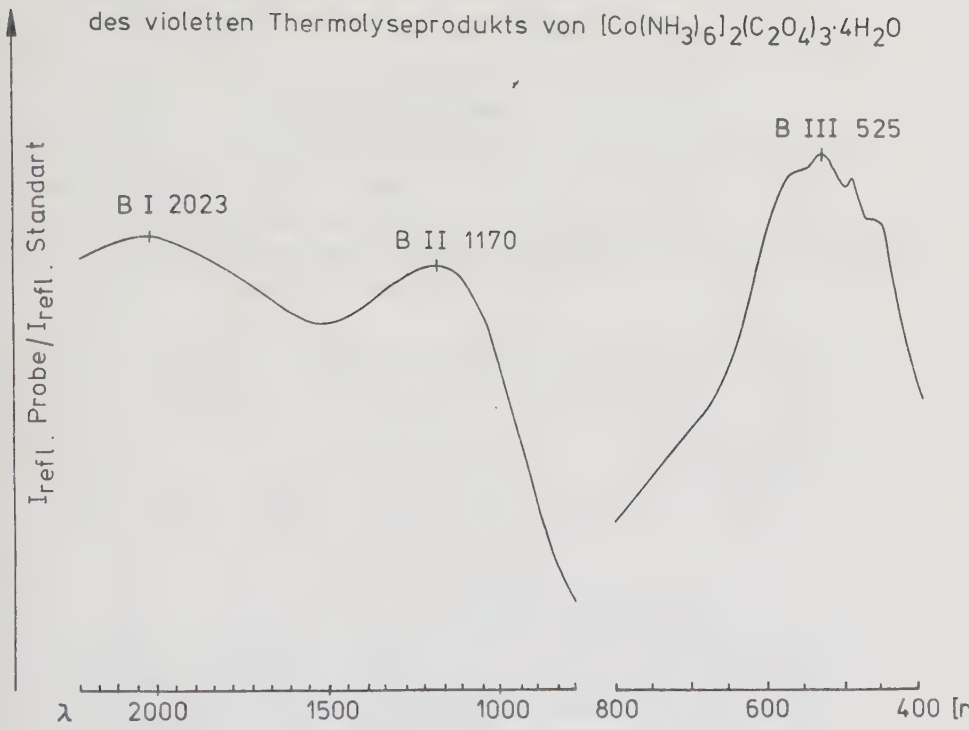
β errechnet sich zu 0,68.
Die Entfernung des Kristallwassers bewirkt also eine geringfügige Destabilisierung des Komplexes, verglichen mit der Ausgangssubstanz (10 Dq = 22 876 cm^{-1}).

Abb. 62



3.6.1.6 Reflexionsspektrum von 4 $CoC_2O_4 \cdot 3\ NH_3 \cdot H_2O$
Man erhält das typische Reflexionsspektrum einer tetraedrisch koordinierten Kobalt(II)-Verbindung. Die Folgerungen, die daraus für den thermischen Zerfall des Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrats gezogen werden können, wurden bereits im Allgemeinen Teil besprochen.

Abb. 63 Reflexionsspektrum



Die Auswertung dieses Spektrums liefert den 10 Dq- und B-Wert:

BI : ν_1 ($^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2$) = 2023 nm = 4943,1 cm^{-1}

BII : ν_2 ($^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(F)$) = 1170 nm = 8547,0 cm^{-1}

BIII: ν_3 ($^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(P)$) = 525 nm = 19047,6 cm^{-1}

Daraus ergibt sich auf zwei verschiedenen Wegen der 10 Dq-Wert /47/:

1) $10\ Dq = \frac{1}{34}\ [9\ (\nu_2 + \nu_3) - \{81\ (\nu_2^2 + \nu_3^2) - 178\nu_2\nu_3\}^{\frac{1}{2}}] = 4965,1$

2) $10\ Dq = \nu_1 = 4943,1\ cm^{-1}$

Der direkt gemessene Wert liegt also um nur 0,45% unter dem berechneten. Berücksichtigt man, daß durch die erhebliche Breite der ν_1 zugehörigen Reflexionsbande die exakte Bestimmung des Maximums schwierig ist, so

stimmen die ermittelten Werte ausgezeichnet überein.
Der B-Wert kann aus $B = (\nu_2 + \nu_3 - 30\ Dq) : 15 = 851\ cm^{-1}$ errechnet werden.

3.6.1.7 UV-vis-Absorptionsspektren

Zur Untersuchung des ersten Zerfallsschrittes von Kobalt(III)-oxalattetrahydrat wurden sowohl von der Ausgangsverbindung selbst,als auch von deren festen Reaktionsprodukten Absorptionsspektren in wässeriger Lösung aufgenommen. Es konnte so gezeigt werden, daß das Oxalat-Ion im Verlauf des thermischen Zerfalls in die innere Koordinationssphäre des Komplexes eindringt. Dies wurde im Allgemeinen Teil bereits ausführlich erläutert.

Die folgende Abbildung zeigt das Absorptionsspektrum der Ausgangsverbindung. Das der Reaktionsprodukte gleicht diesem völlig in der Form und relativen Intensität der Banden, doch erscheinen ihre Maxima bei anderen Wellenlängen.
Das eingangs für die Reflexionsspektren erwähnte Spektrometer wurde zu diesem Zweck für Absorptionsspektroskopie umgestellt.

3.6.2 IR-, FIR- und Ramanspektren

Das folgende Kapitel zeigt die im Allgemeinen Teil angeführten Spektren. Es wird ferner versucht, die auftretenden Banden definierten Schwingungen zuzuordnen. Zusätzlich werden, wo notwendig, Erläuterungen gegeben, die die hier auftretenden Phänomene eingehender erläutern, wie dies im Allgemeinen Teil geschieht.

3.6.2.1 Kupferoxalat + 0,1 Wasser

Beim Kupferoxalat wurden 10 Schwingungen im IR- und 10 Schwingungen im Ramanspektrum gefunden. Davon konnten 6 eindeutig zugeordnet werden, 5 erschienen bei gleicher Wellenlänge wie im IR.

Da, wie eingangs erwähnt, die Substanz im Laserlicht instabil ist, könnten die 4 nicht zuzuordnenden Raman-Linien von Zersetzungsprodukten herrühren. Da wegen dieser Instabilität nicht der ganze Bereich erfaßt werden konnte, läßt die Anzahl der Schwingungen keine Rückschlüsse zu.
Aus der Anzahl der im IR gefunden Oxalat-Schwingungen sowie aus dem nicht

Einhalten des Alternativverbots, muß also im Kupferoxalat das Oxalat-Ion in C_{2v}-Symmetrie vorliegen. Daraus läßt sich auf kovalente Me-O-Bindungsanteile schließen. Auch wurden im IR und FIR-Bereich 4 Banden gefunden, die auf Me-O-Schwingungen zurückzuführen sind. Aus diesen Ergebnissen läßt sich auf einen deutlichen kovalenten Bindungsanteil der Cu^{2+} - ox^{2-}- Bindungen schließen.

Abb. 64

Absorptionsspektrum von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$

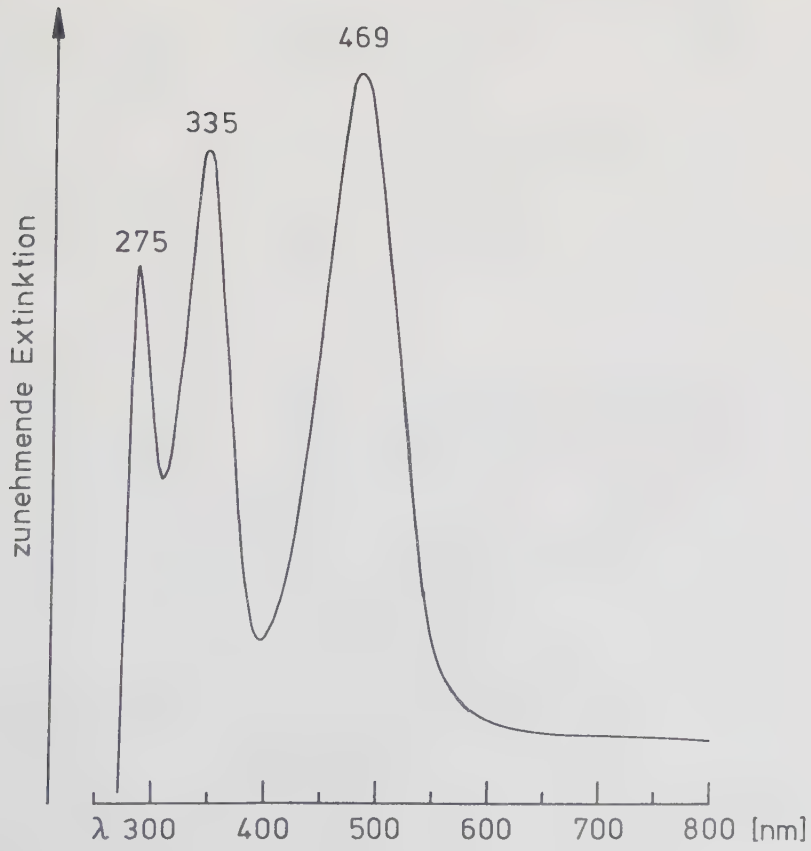
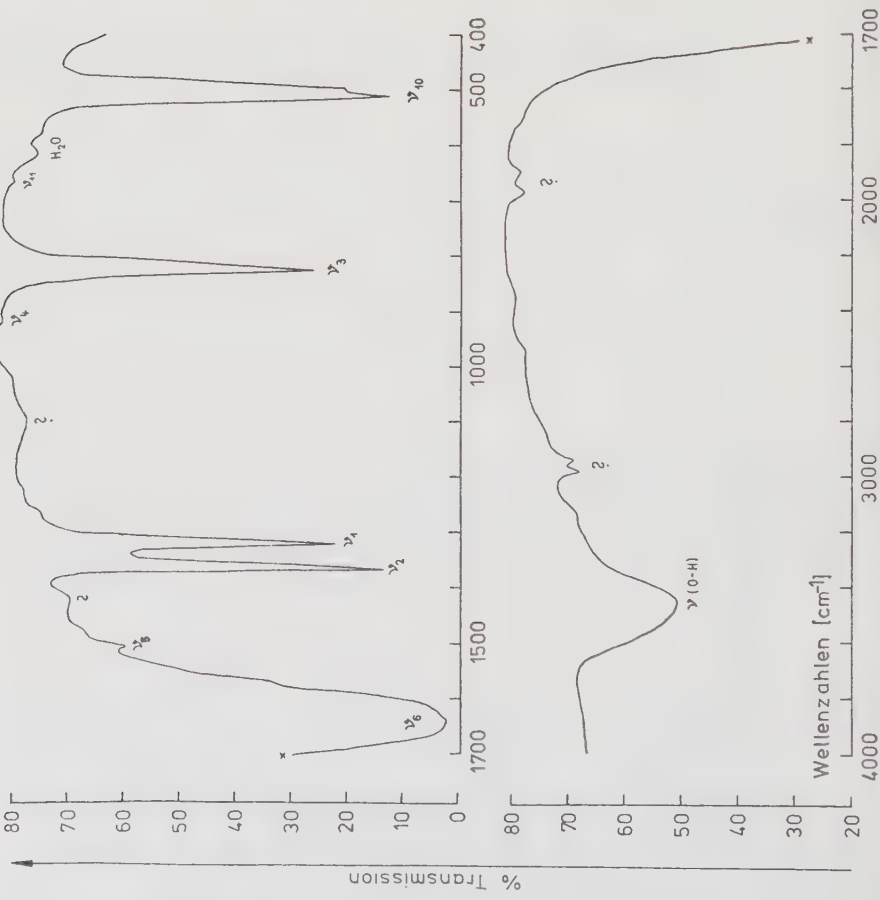


Abb. 65

IR-Spektrum von $CuC_2O_4 + 0{,}1H_2O$



IR-Schwingungszuordnung für $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$

gefunden cm^{-1}	$K_2(Cuox_2) \cdot 2\ H_2O$	Extremwerte $K_2(Me^{II}ox_2) \cdot x\ H_2O$ $K_3(Me^{III}ox_3) \cdot x\ H_2O$	Zuordnung
3450		3550 - 3200	ν_{as} (O - H) ν_{sym} (O-H)
2980			
2939			
1983			
1650	1720	1722 (Al) 1632 (Zn)	ν_{as} (C = O) , ν_5
	1645	1700 (Al) 1642 (V)	ν_{as} (C = O) ,
1517			ν(C - O) , /77/
1140	1433	1433 (Cu) 1388 (Pt)	ν_s (C-O)+ ν(C-C) ,
1367	1433	1433 (Cu) 1388 (Pt)	" " , ν_2
1320	1302	1302 (Cu) 1236 (Pt)	ν_s (C-O)+ δ(O-C = O), ν_1
1105			
923	890	914; 890 (Cr) 885 (Fe)	ν_s (C-O)+ δ(O-C = O), ν_4
822	785	822,803 (Co) 785 (Cu)	ν (O-C = O) + ν(M-O), ν_3
669			Me-O(H, H)
615			
580	593		Kristallwasser (?)
509	541	587 (Al) 519 (Zn)	ν(M-O) + ν(C-C), ν_{10}

FIR-Schwingungszuordnung für $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$

480	481	519 (Zn) 436 (Al)	Ring def. + (O-C = O), ν_8
387	420	485 (Al) 366 (Fe^{III}, Cr^{III})	Ring def. + ν(M-O), ν_9
315	339	350 (Pd) 291 (Zn)	π = δ (O - M - O) + ν_{12}
225			
205		Durch Literaturvergleich nicht zuzuordnen.	
180			
110			

Alle Vergleichswerte und Zuordnungen zitiert nach /27/. Die Banden können im Bereich von 1630 bis 1600 cm^{-1} und zwischen 600 und 300 cm^{-1} von Schwingungen des Kristallwassers überlagert oder verdeckt sein.

Abb. 66

FIR-Spektrum von $CuC_2O_4 \cdot 0{,}1H_2O$

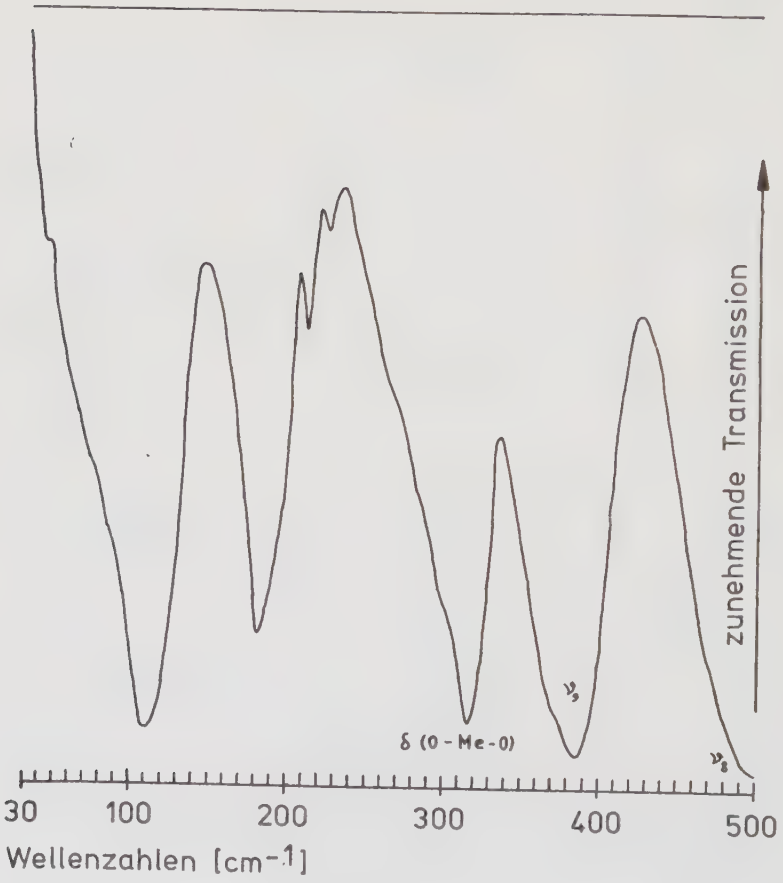
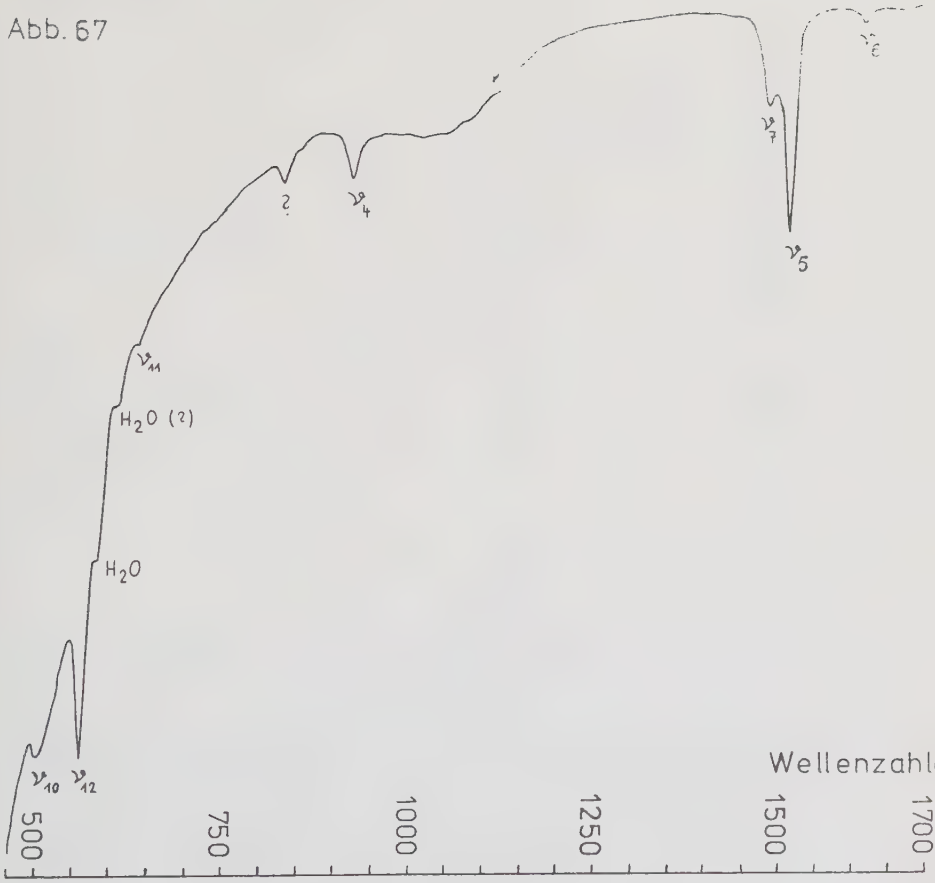


Abb. 67



Raman-Spektrum von $CuC_2O_4 \cdot 0{,}1H_2O$

Zuordnung der Raman-Schwingungen für $CuC_2O_4 + 0{,}1\ H_2O$

gefunden cm^{-1}		K_2CuOx_2 /29/	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ /28/	$C_2O_4^{2-}$	Zuordnung /25/ /28/, IR,
Raman	IR-Aktivität				
1612	?	1675	1647	1664	$\nu_{as}(C\text{-}O)B_1, \nu_5$
1512	+				ν_6
1487	-	1415	1489	1485	$\nu_{sym.}(C\text{-}O)A_1, \nu_7$
919	+	897	902	898	$\nu(C\text{-}C)A_1$, $\nu_4, \delta(O$
833	-				?
637	-				ν_{11}
619	+				H_2O
581	+				Kristallwasse
562	-	538		545	$\delta_s(C\text{-}C\text{-}O)A_1, \nu_{12}$
503	+				ν_{10}, $\nu(M\text{-}O)$ + $\nu(C\text{-}C)$

3.6.2.2 α - Kupferdiamminoxalat

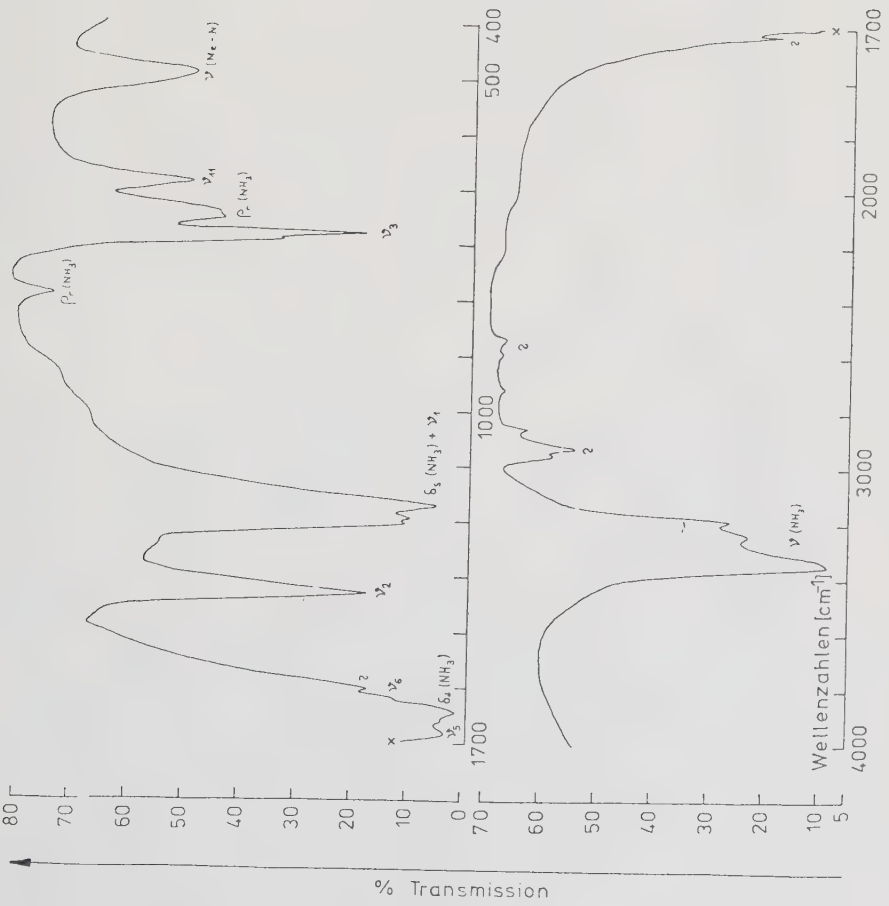
Hier gilt im Prinzip das gleiche, das schon beim Kupferoxalat ausgeführt w

Durch das intensive Auftreten von NH-Schwingungen, die sich zum Teil mit d C-O und C-C-Schwingungen überlagern und die hohe Asymmetrie im Kristallaufbau gestaltet sich jedoch eine Zuordnung noch schwieriger.
Neun Schwingungen, die auf die Einführung des Ammoniak als Ligand zurückgehen /27/, konnten mit einiger Sicherheit identifiziert werden.
Davon liegen drei im Bereich des Ramanspektrums, von denen die beiden stärkeren dort auch wieder gefunden wurden.

Alle 5 IR-aktiven Oxalatschwingungen wurden gefunden, außerdem zwei ramanaktive, die dort ebenfalls auftreten. Demzufolge scheint die D_2h-Symmetrie des Oxalations auch hier gestört wie im Fall des Kupferoxalats, jedoch insgesamt weniger stark.
Weitergehendere Aussagen erscheinen hier durch die Kompliziertheit der Spektren nicht möglich.

Abb. 68

IR-Spektrum von $Cu(NH_3)_2C_2O_4$



IR-Schwingungszuordnung für α- $Cu(NH_3)_2\ C_2O_4$

gefunden [cm^{-1}]	Lit. /16/ (Langenfelderova)	A	B	CuC_2O_4+ 0,1 H_2O	Zuordnung
3350		3270			$\nu_{(NH_3)}$
3245			3250		$\nu_{(NH_3)}$
3195			3150		$\nu_{(NH_3)}$
2960				2980	Banden zwischen 1480 und 1270 cm^{-1} schwingungen der
2930				2939	
2860					
2715					
2590					
2550					
1717	1715		1695		
1685	1685		1665	1650	ν_5
1647		1596	1630		$\delta_{d(NH_3)}$
1620	1630				ν_6
1605	1615				
1430	1340 *)		1400	1367	ν_2

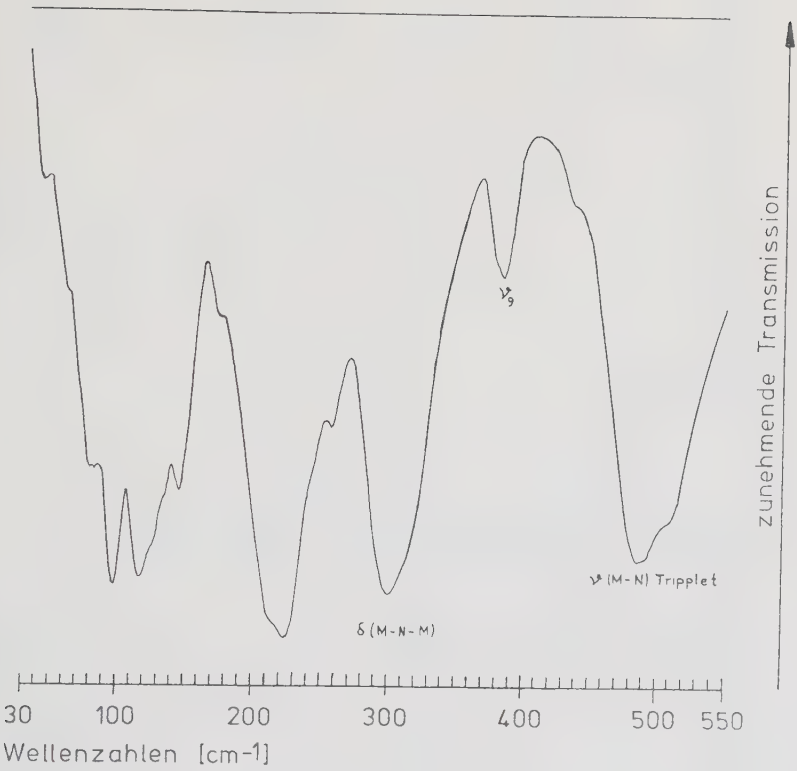
*)vermutlich Druckfehler

1305					
1295		1245	1315		$\delta_{s(NH_3)}$
1272	1270		1250	1320	ν_1
890			895	923	$\rho_{r(NH_3)}$
791					
780	778		823	822	ν_3
755		709	779		$\rho_{r(NH_3)}$
689					ν_{11}

A = $[Cu(NH_3)_4]CL_2$, B = $Pd(NH_3)_2C_2O_4$ /30/

Abb. 69

FIR - Spektrum von α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$



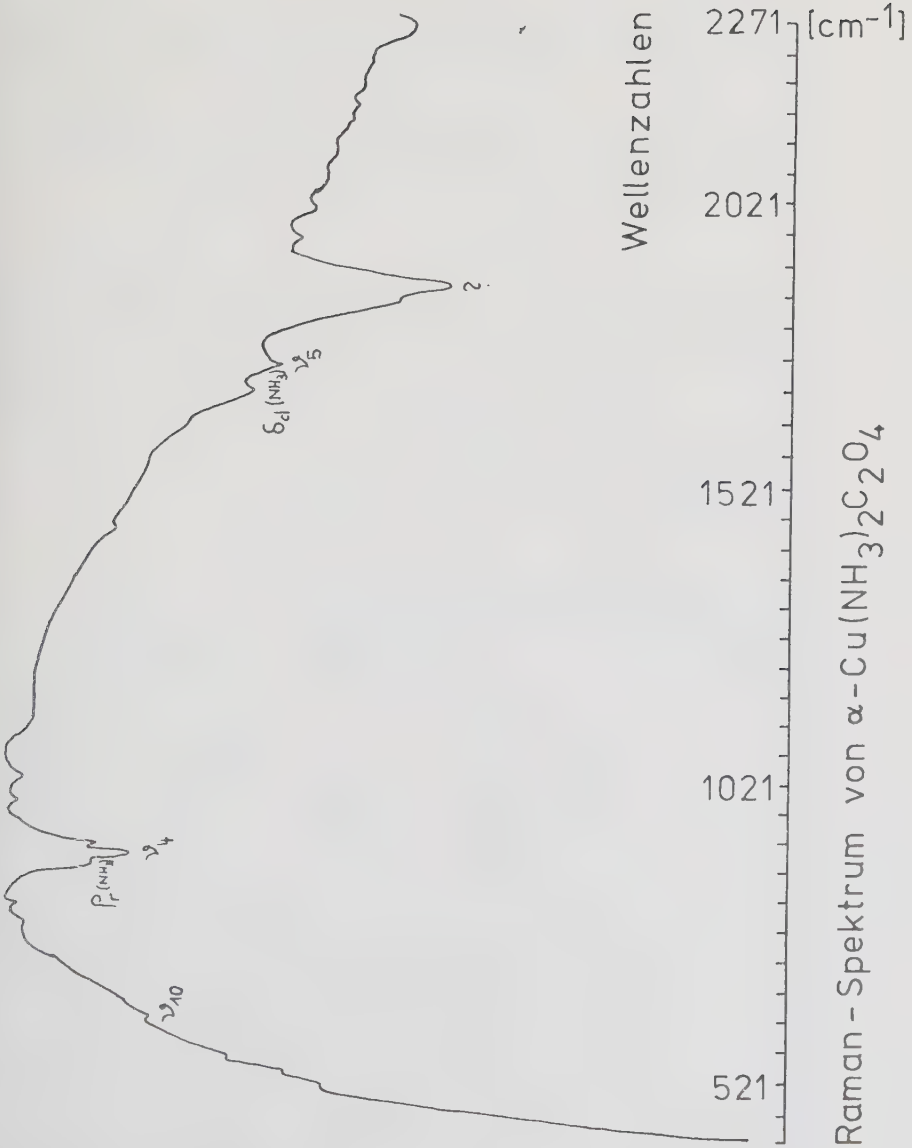
FIR-Schwingungszuordnung für α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$

WZ [cm^{-1}]	A	B	CuC_2O_4 + 0,1 H_2O	Zuordnung
511	549	558		ν(M-N) Triplett, überl
490		497		
482	467		480	von δ(O-C-O)
383	374	387	387	ν_9
300	299		315	δ (N-M-N)
255				
222			225	Charakteristische Gerüstschwingungen. Durch Literaturvergleich nicht zuzuordnen
210			205	
175			180	
145			110	
120				
98				
80				
60				
42				

A = $Pd(NH_3)_2C_2O_4$, B = $Na_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

Zuordnung der Raman-Schwingungen für α- $Cu(NH_3)_2C_2O_4$

$WZ_{gef.}$ [cm^{-1}]	IR-aktiv	CuC_2O_4 + 0,1 H_2O	Zuordnung
1852	-		?
1685	+		ν_5
1649	+		δ_d (NH_3)
905	-	919	ν_4
891	+		ρ_r (NH_3)
644	-		ν_{10}


Raman-Spektrum von α-Cu(NH3)2C2O4
Wellenzahlen
2271
2021
1521
1021
521
[cm-1]
ν10
ρr(NH3)
ν4
δd(NH3)
ν5
?

3.6.2.3 α - Kupfermonamminoxalat

Das IR-Spektrum des Kupfermonamminoxalats zeigt 21 Banden im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1}. Davon konnten 13 einigermaßen sicher zugeordnet werden, nur 4 finden keine Entsprechungen bei vergleichbaren Verbindungen. Die von Langenfelderova /16/ aus dem Vergleich von 10 IR-Banden hergeleitete These, das Oxalat-Ion erfahre keine wesentlichen Veränderungen seines Bindungszustandes, scheint daher als Arbeitshypothese zulässig. Leider war das Produkt mit Kupfer(II)-oxid verunreinigt, das die Probe so dunkel verfärbte, daß es wenig sinnvoll war, ein Ramanspektrum und ein UV-Reflexionsspektrum aufzunehmen. Zweifellos würden diese beiden Methoden zusätzliche Informationen und damit mehr Klarheit bringen.

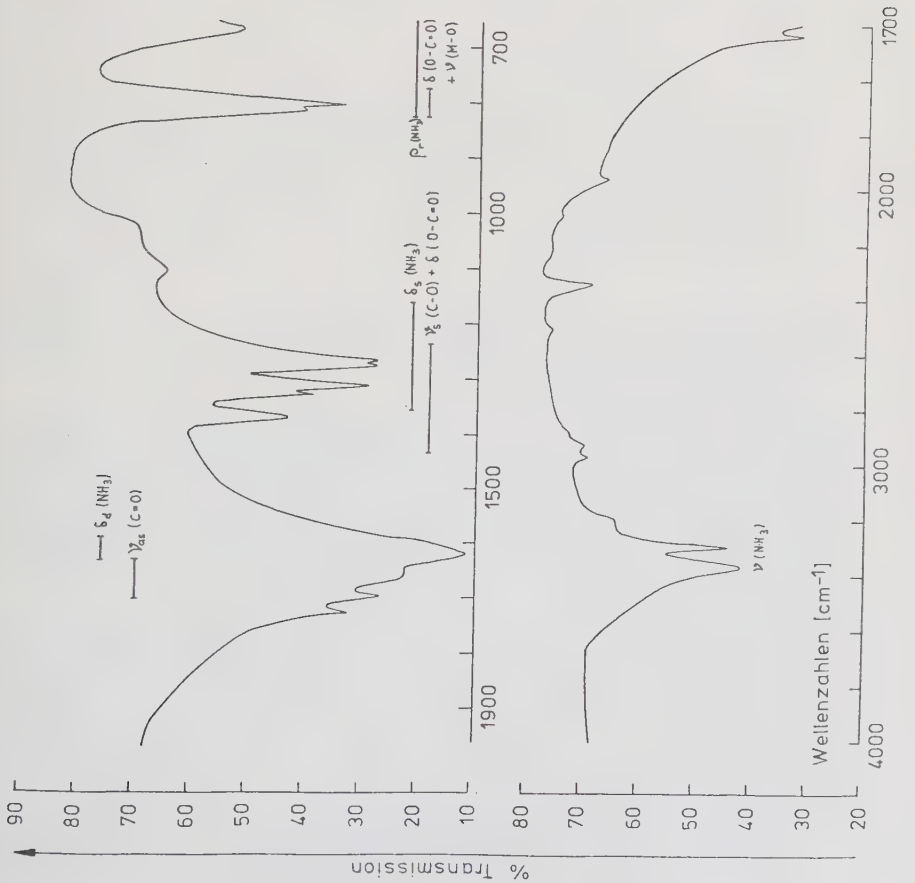
Eine große Schwierigkeit liegt darin, daß sich die Schwingungen von Ammoniak und dem Oxalat-Ion gerade in den 3 Absorptionsbereichen überlagern, die am aussagekräftigsten sind. Eine zuverlässige Schwingungszuordnung wäre also erst möglich, wenn in der gleichen Verbindung NH_3 durch ND_3 ersetzt würde. In dem Fall würden alle NH_3-Banden eine deutliche Verschiebung erfahren, nicht jedoch die Oxalat-Banden.
In der folgenden Tabelle wird versucht, möglichst viele Parallelen zu anderen Verbindungen aufzuzeigen.

IR-Schwingungszuordnung für (α)-$Cu(NH_3)C_2O_4$

gefunden [cm^{-1}]	Lit. /16/	A	CuC_2O_4 + 0,1 H_2O	$Pd(NH_3)_2C_2O_4$	Zuordnung
3370		3350			$\nu(NH_3)$
3295		3245		3250	$\nu(NH_3)$
3200		3195		3150	$\nu(NH_3)$
2970		2960	2980		Oberschwingungen von 1606 - 990 cm^{-1}
2930		2930	1939		
2505		2550			
2345					
1986					
1720	1710	1717		1695	
1692	1680	1685	1650	1665	ν_5
1650	1635	1647		1630	δ_d (NH_3)
1618	1610	1620			ν_6
1368	1350		1367	1400	ν_2
1325	1320				
1308		1305		1315	δ_s (NH_3)

Abb. 71

IR - Spektrum von $Cu(NH_3)C_2O_4$



gefunden [cm^{-1}]	Lit. /16/	A	CuC_2O_4 + 0,1 H_2O	$Pd(NH_3)_2C_2O_4$	Zuordnung
1275		1272			ν_1
1263	1263				$\rho_r(NH_3)$
1105					
812	815			779	$\rho_r(NH_3)$
800	798	780	822	823	ν_3
665		689			ν_{11}

A = α-$Cu(NH_3)_2C_2O_4$

3.6.2.4 Desamminiertes α- Kupferdiamminoxalat

Abb. 72 zeigt den im Allgemeinen Teil diskutierten Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum des isotherm desamminierten α-Kupferdiamminoxalats mit 0,85% Reststickstoffgehalt. Der entsprechende Ausschnitt gleicht weitgehend dem des Kupferoxalats + 0,1 Wasser.

3.6.2.5 Kobalt(II)-oxalatdihydrat

Die IR-Spektren der beiden Kobalt(II)-oxalatdihydrate zeigen nur geringfügige Unterschiede; jeweils gut sichtbar ist, daß das Oxalat-Ion in C_2V-Symmetrie vorliegt.

Bei der β-Modifikation tritt zusätzlich die ν_4-Schwingung als schwache Schulter in Erscheinung sowie ν_{11}, die bei der α-Modifikation durch eine Me-O$\diagdown^{H}_{H}$ -Schwingung überlagert ist. Es ist wahrscheinlich, daß die ν_5 und ν_6-Schwingung in der breiten, intensiven Bande bei 1600 cm^{-1} zusammenfallen; dieser Bande ist auch die H-O-H-Deformationsschwingung zuzuordnen.

Im Bereich des feinen Infrarot sind die Schwingungsfrequenzen nicht so exakt zu bestimmen, da die Banden wesentlich breiter sind. Bei 345 cm^{-1} (α) bzw. 350 cm^{-1} (β) tritt die ν_9-Schwingung des Oxalations auf. Das Dublett bei 308 und 272 cm^{-1} (α) bzw. 303 und 278 cm^{-1} (β) ist sehr wahrscheinlich der O-Co-O-Deformationsschwingung zuzuordnen, da es sich wie die ν_{10}-Schwingung (= νCo-O) in den wasserarmen Formen um nahezu denselben Betrag zu größeren Wellenzahlen verschiebt. Im Bereich der Gerüstschwingungen zwischen 250 und 30 cm^{-1} treten alle Schwingungen um höchstens 5 Wellenzahlen verschoben gleich auf. Der einzige auffallende Unterschied ist, daß die α- Modifikation bei 109 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorptionsbande besitzt, die bei der β-Modifikation nur als schwache Schulter bei 110 cm^{-1} in Erscheinung tritt. Die Einzelheiten sind den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen.

Abb. 72

IR - Spektrum

des isotherm desamminierten α-Kupferdiamminoxalat; Reststickstoffgehalt 0,85 %

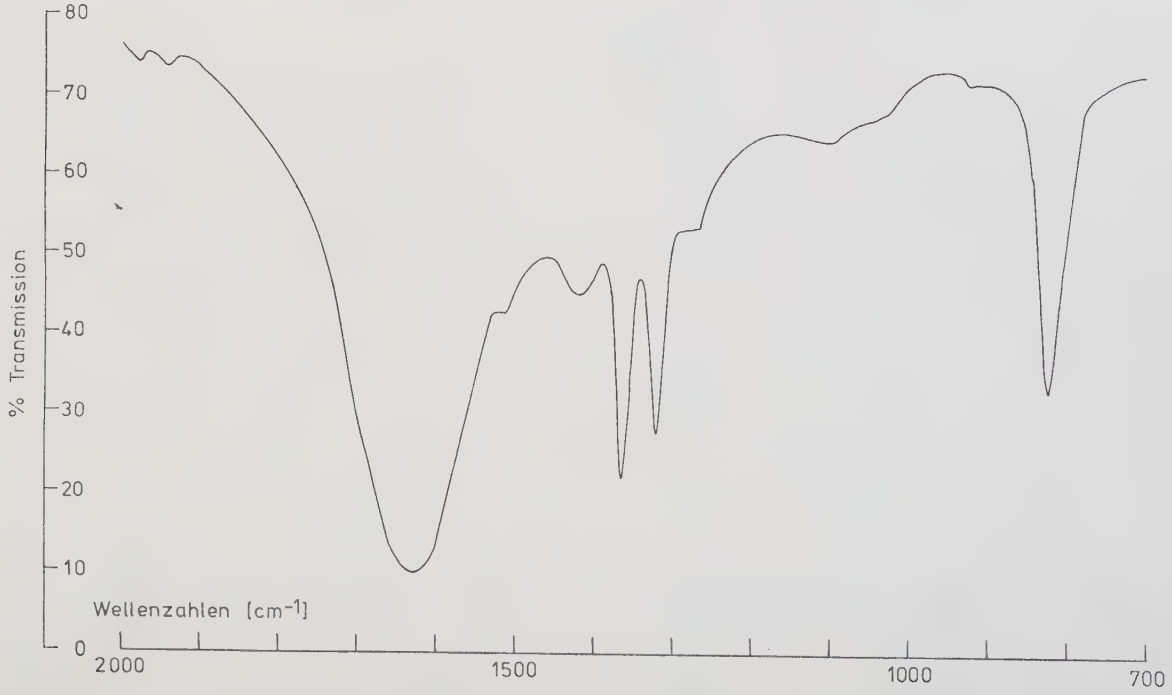


Abb. 73

IR - Spektren von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

(Ausschnitt)

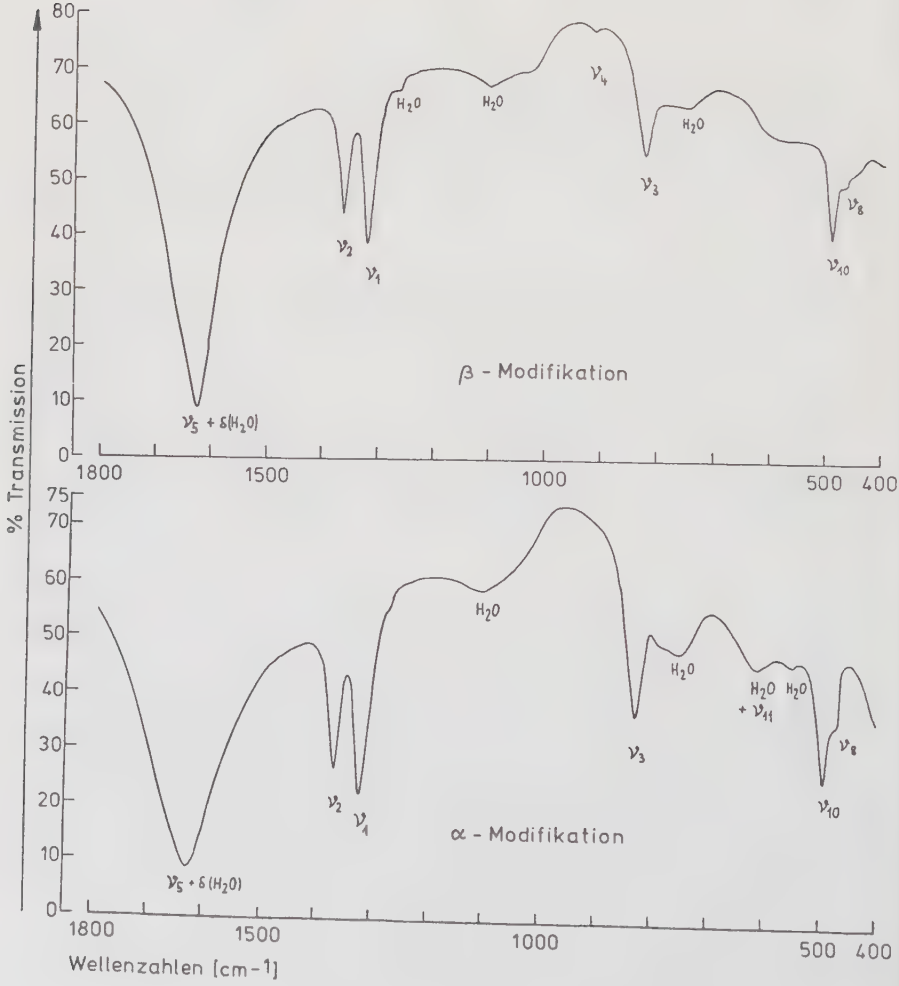
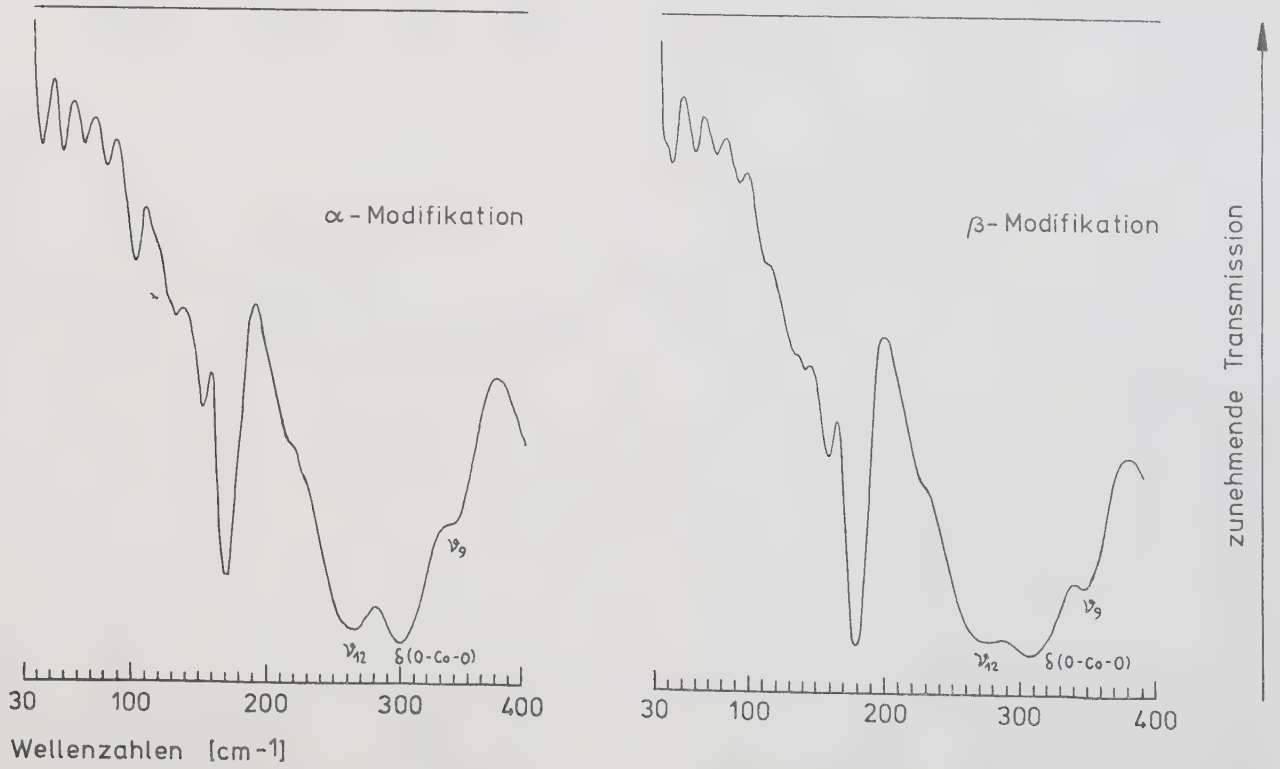


Abb. 74 FIR-Spektren von $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$



Wellenzahl [cm^{-1}]		Zuordnung
α-$CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$	β-$CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$	
3380	3390	$\nu_{sym.} + \nu_{as}$(O-H)
2970	2960	?
1955	-	?
1913	-	?
1630	1628	$\nu_5 + \nu_6 + \delta$(H-O-H)
1363	1363	ν_2
1320	1319	ν_1
-	920	ν_4
829	828	ν_3
750	750	Kristallwasser
615	-	Kristallwasser (+ ν_{11}?)
-	655	ν_{11}
545	590	Kristallwasser
495	493	ν_{10}
450	$\sim$ 450	ν_8

IR-Spektren der wasserarmen Kobalt(II)-oxalate

Die IR-Spektren der wasserarmen Produkte sind denen der Dihydrate sehr ähnlich. Nagase /9/ wiest darauf hin, daß die Co-O-Valenzschwingung (ν_{10}) um $\sim$ 50 WZ höher liegt. Dieselbe Feststellung kann nach den vorliegenden Untersuchungen aus dem FIR-Spektrum für die O-Co-O-Deformationsschwingung getroffen werden. Durch die Linksverschiebung von ν_{10} tritt nun ν_8 als eigene Bande hervor. Ferner fällt die stärkere Ausprägung von ν_4 auf, sowie eine deutliche Intensitätsminderung von ν_2 bei gleichzeitiger Verschiebung von 10 WZ zur kurzwelligen Seite. ν_5 tritt von ν_6 getrennt auf, die symmetrischen und asymmetrischen OH-Valenzschwingungen sind um ca. 50 WZ zur kurzwelligen Seite verschoben und in ihrer Intensität deutlich schwächer.
Im FIR-Spektrum treten besonders im Bereich der Gerüstschwingungen starke Unterschiede hervor, es fällt auf, daß die scharfe, intensive Bande bei $\sim$ 180 cm^{-1} sehr viel schwächer und breiter wird und die Feinstruktur gegen kleinere Wellenzahlen von einer breiten Bande bei $\sim$ 130 cm^{-1} verdeckt wird. Die genaue Lage aller Banden sowie ihre Zuordnung, soweit möglich, ist in den folgenden Tabellen zu entnehmen; ihre Gestalt und relative Intensität den nachstehend abgebildeten Spektren.

Abb. 75 IR - Spektren von $CoC_2O_4 \cdot nH_2O$

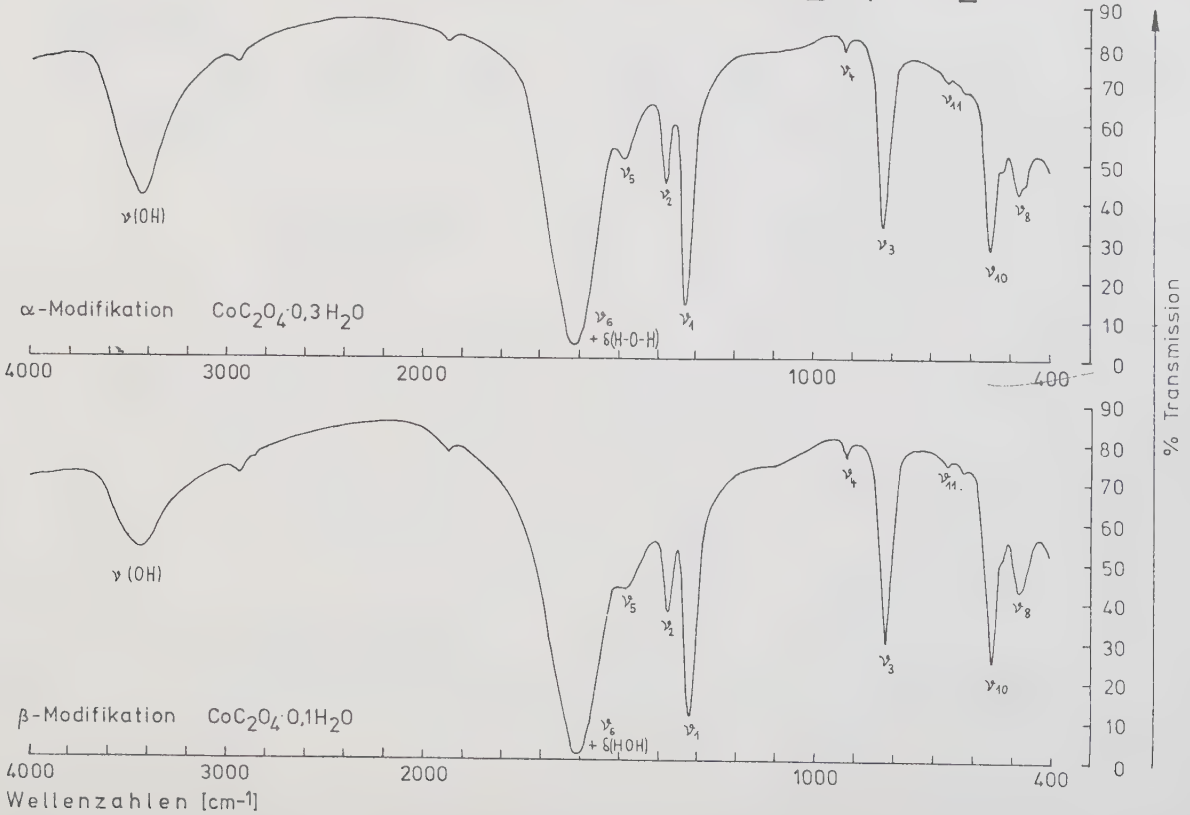


Abb. 76 FIR - Spektren von $CoC_2O_4 \cdot nH_2O$

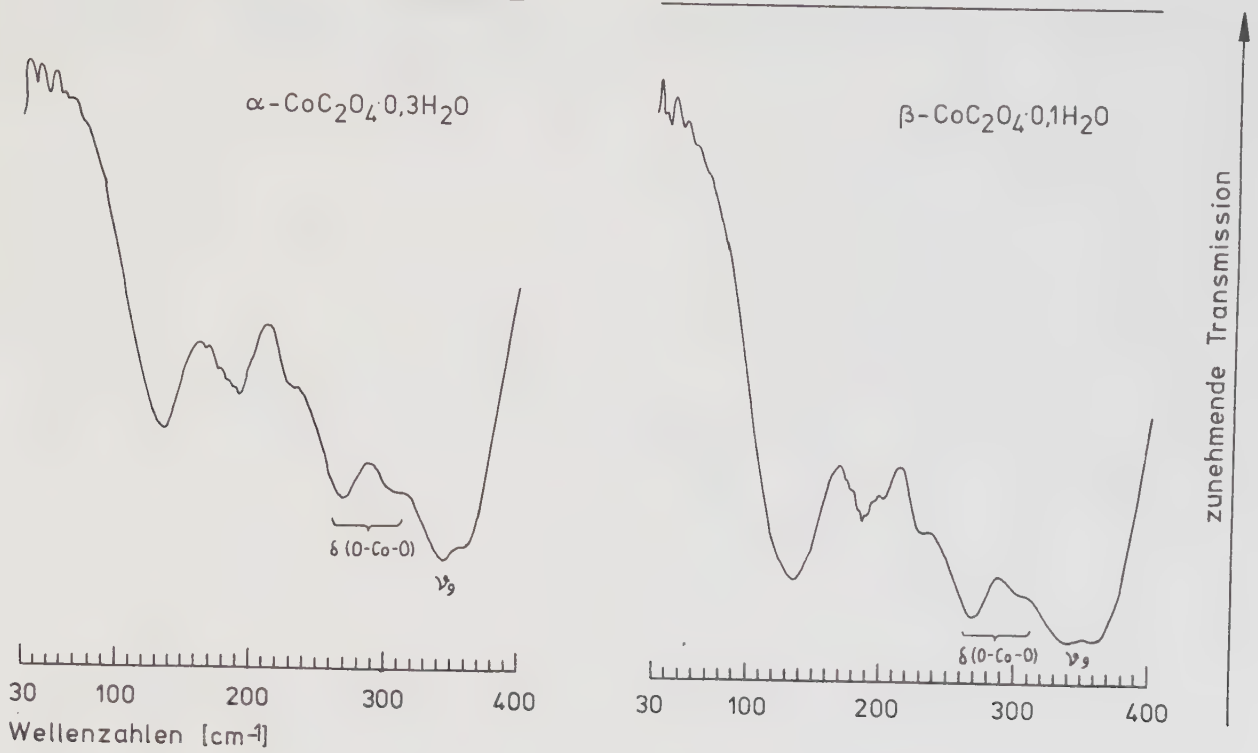
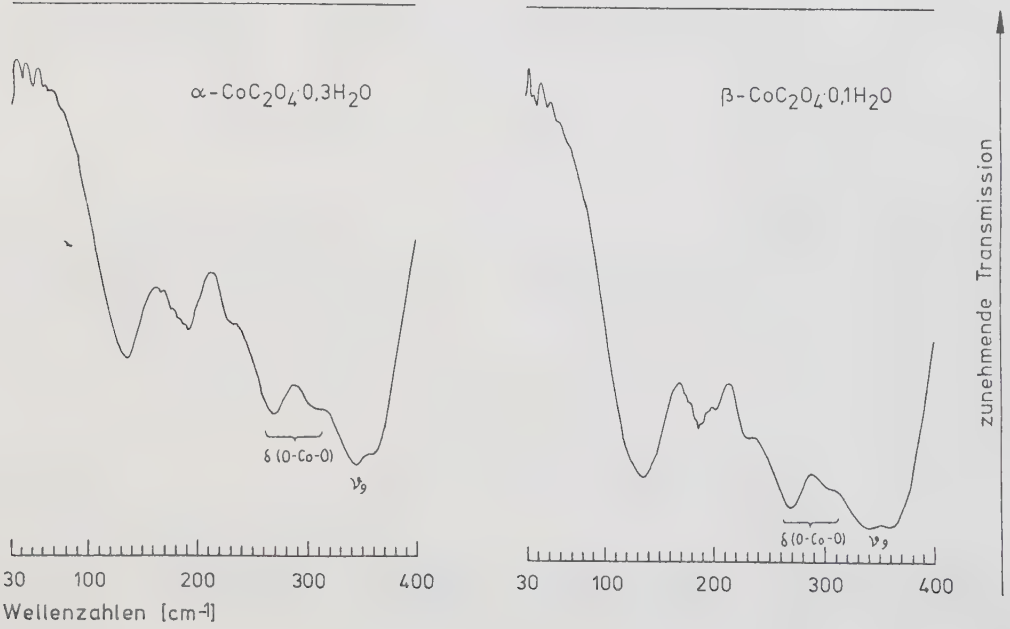


Abb. 76 FIR - Spektren von $CoC_2O_4 \cdot nH_2O$



Wellenzahl [cm^{-1}]		Zuordnung
α-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}3\ H_2O$	β-$CoC_2O_4 \cdot 0{,}1\ H_2O$	
3440	3445	$\nu_{sym} + \nu_{as}$ (O-H)
2950	2938	?
1934	1935	?
1610	1605	$\nu_6 + \delta$(H-O-H)
1484	1484	ν_5
1373	1375	ν_2
1322	1322	ν_1
920	917	ν_4
821	819	ν_3
658	658	ν_{11}
-	618	H_2O?
550	550	ν_{10}
475	480	ν_8
358	360	δ(H-O-H) + ν_9?
342	340	
310	-	
268	268	
230	232	
-	200	Gerüst-
190	187	
134	133	schwingungen
49	47	
39	39	

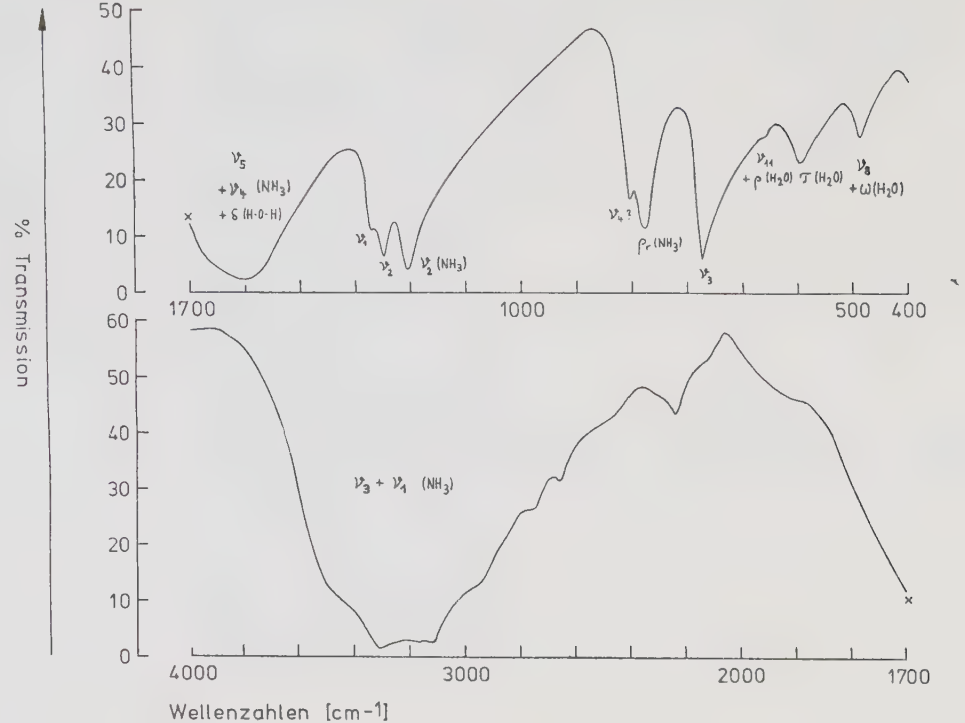
Von den zehn erwarteten Schwingungen des Oxalat-Ions in C_2V-Symmetrie werden also neun mit großer Sicherheit, die zehnte wahrscheinlich gefunden.

3.6.2.6. Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat

Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Spektren zur spektroskopischen Verfolgung des thermischen Zerfalls der Titelverbindung wurden sie bereits im Allgemeinen Teil ausführlich erörtert. Es mag daher im Folgenden genügen, diese Spektren durch Abbildungen und tabellarisch aufzuführen. Die Abbildung des FIR-Spektrums findet sich auf Abb. 79 neben der des wasserfreien Produkts, ebenso die des Ramanspektrums auf Abb. 80.

Abb. 77

IR - Spektrum von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 4H_2O$



Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3300	$NH_3\ \nu_3$ } $\nu_{sym} + \nu_{as}$
~ 3120	$NH_3\ \nu_1$ } H_2O
2770	?
2660	?
2235	?
~ 1600	$NH_3\ \nu_4$
	ox ν_5
	δH_2O
1370	}
1348	} $\delta_{sym.}(NH_3)$
1305	ox ν_1
904	ox ν_4 (?)
876	$NH_3\ \nu_8$
771	ox ν_3
665	ox ν_{11}
599	Kristallwasser
488	$NH_3\ \nu_5 \equiv \nu$ (Co-N)
350	ox ν_9
330	$NH_3\ \nu_6 \equiv$ (N-Co-N)
310	?
220	$NH_3\ \nu_6\ F_{2g}$
194	}
160	} Gerüst-
134	}
111	} schwingungen
118	}

Raman-Spektrum Wellenzahl [cm^{-1}]	IR-Aktivität	Zuordnung
3300 - 3100	+	NH_3 $\nu_3 + \nu_1$
2250	+	?
1908	-	?
1775	-	ox ν_6
1460	-	ox ν_2
1412	-	?
1326	(+)	NH_3 ν_2
893	(+)	ox ν_4 + NH_3 ν_8
785	-	?
661	(+)	ox ν_{11}?
502	-	ox ν_{10}
450	-	ox ν_8

3.6.2.7 Kobalt(III)-hexamminoxalat

Wird das Tetrahydrat entwässert, so treten tiefgreifende Veränderungen des Spektrums auf, die bereits im Allgemeinen Teil diskutiert wurden. Darüberhinaus fällt eine Aufspaltung der Bande bei 771 cm^{-1} der Ausgangsverbindung in zwei Banden bei 768 cm^{-1} und 750 cm^{-1} auf. Sie läßt sich mit folgender Analogie erklären: Fujita et al. /78/ untersuchten 10 komplexe Oxalate, hierbei fanden sie, daß die O-C=O - Deformationsschwingung und die Me-O-Valenzschwingung bei fünf Verbindungen zusammenfallen, bei den anderen fünf jedoch in ein Dublett aufspalten. Nimmt man nun eine ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$)- O - Valenzschwingung anstelle der Me-O-Valenzschwingung an, so kann dieses Phänomen gedeutet werden.

Abb. 78

IR - Spektrum von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$

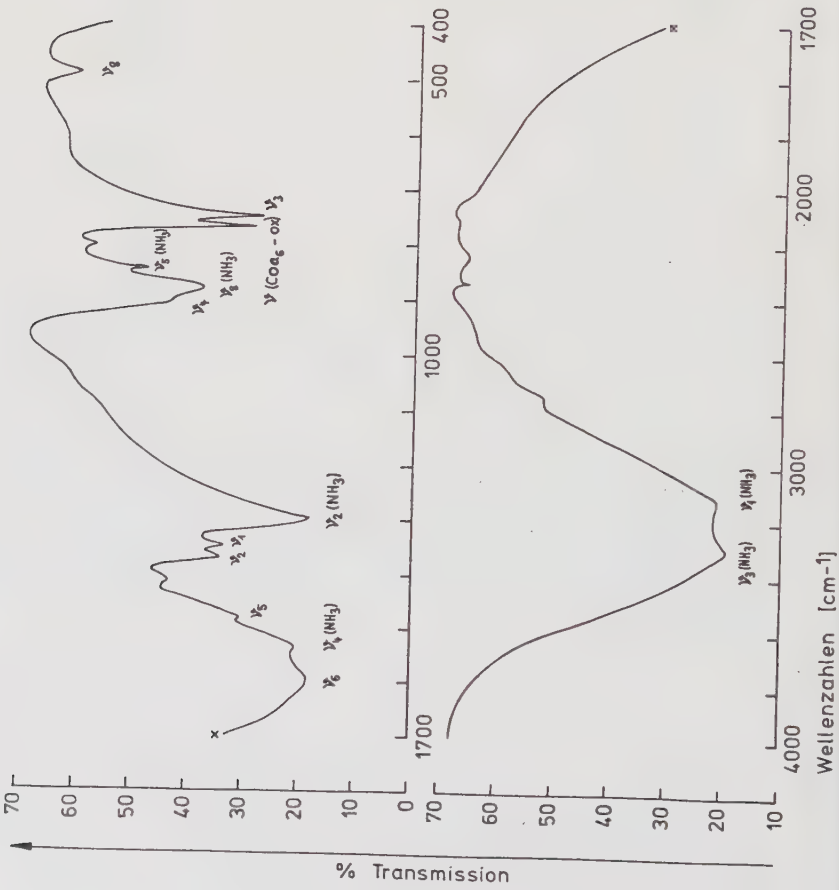
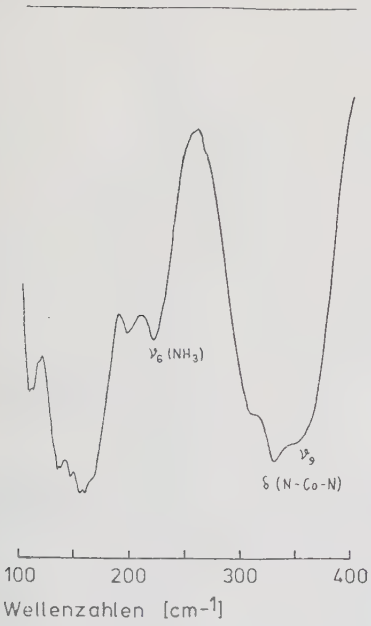


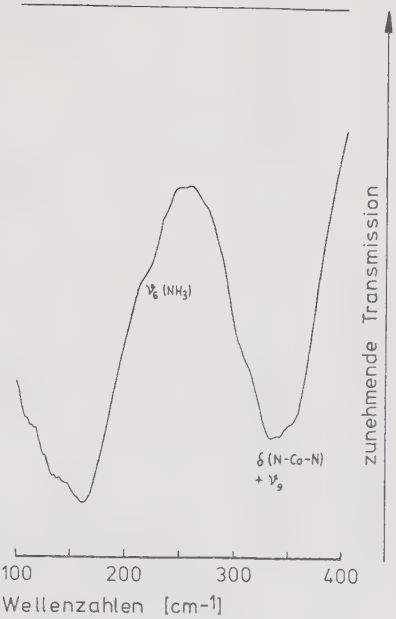
Abb. 79

FIR - Spektren von

$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$

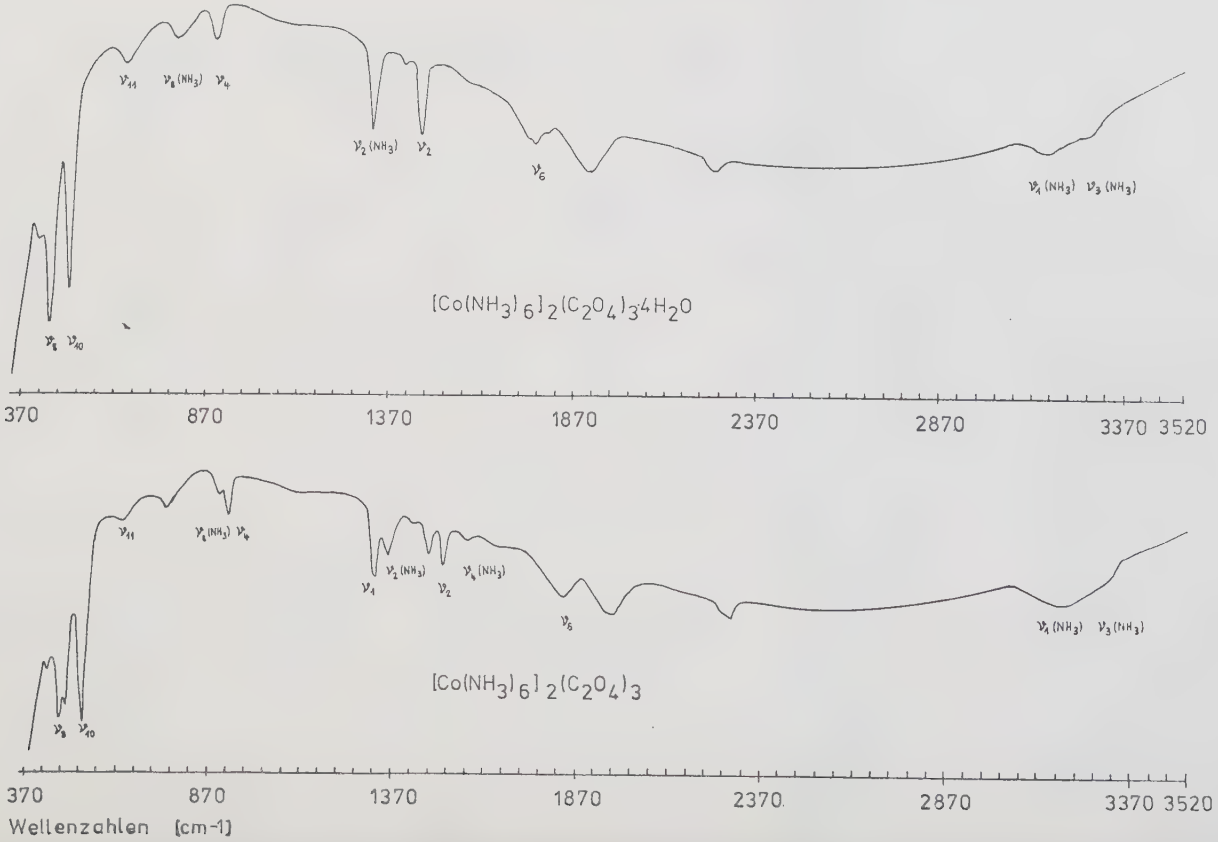


$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$



Wellenzahlen [cm^{-1}] $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$	Tetrahydrat	Zuordnung
3300	3300	NH_3 ν_3
3120	3120	NH_3 ν_1
-	2770	?
2680	2660	?
1601	1600	ox ν_6
1540	1600	NH_3 ν_4
1485	-	ox ν_5
1410	-	?
1370	1370	ox ν_2
1348	1348	ox ν_2
1299	1305	NH_3 ν_2
905	904	ox ν_4
881	876	NH_3 ν_8
847	-	NH_3 ν_5
805	-	?
768		$\nu(Coa_6^{3+} - O)$
750	771	ox ν_3
599	-	
490	488	NH_3 ν_5 = ν(Co-N)
439	-	ν_8 ox
340	350	ν_9 ox
332	330	NH_3 ν_6 = δ(N-Co-N)
-	310	
-	220	

Abb. 80 Raman - Spektren von



Ramanspektrum von Kobalt(III)-hexamminoxalat

Das Ramanspektrum weist zwischen 3770 und 370 cm^{-1} sechszehn Banden auf, von denen elf zugeordnet werden konnten.

Wellenzahl cm^{-1}	IR-Aktivität	Zuordnung
3350 - 3070	+	NH_3 $\nu_3 + \nu_1$
2270	(+)	?
1950	-	?
1818	-	ox ν_6
1556	+	δ_{as} (NH_3)
1486	+	ox ν_2
1447	-	?
1405	+	?
1337	+	δ_s (NH_3)
1303	+	ox ν_1
910	+	ox ν_4
885	+	ρ (NH_3)
737	-	?
614	(Schulter?)	ox ν_{11}
510	-	ox ν_{10}
434	+	ox ν_8
406	-	?

3.6.2.8 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Auch dieses Spektrum wurde bereits im Allgemeinen Teil behandelt. Man kann zeigen, daß das Oxalat-Ion in C_2V-Symmetrie vorliegt, sieht den Übergang vor Co^{3+} in der Ausgangsverbindung zu Co^{2+} im hier vorliegenden Fall, sowie die Aufspaltung der NH_3-Schwingungen in Dubletts.

Abb. 81

IR - Spektrum von $4CoC_2O_4 \cdot 5NH_3$

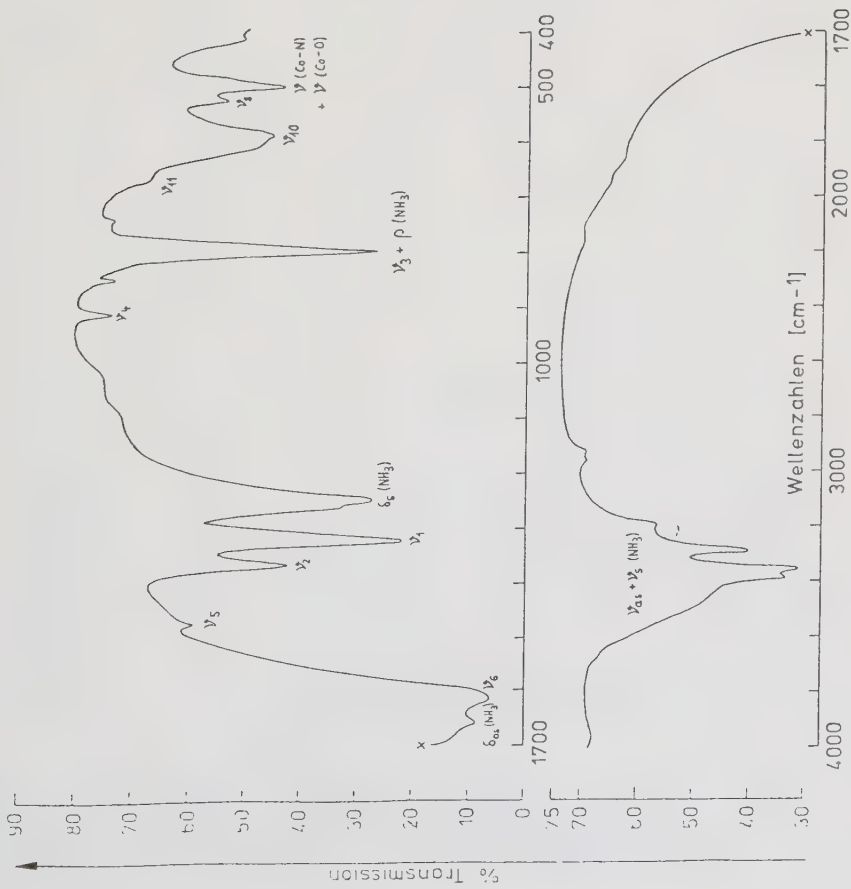
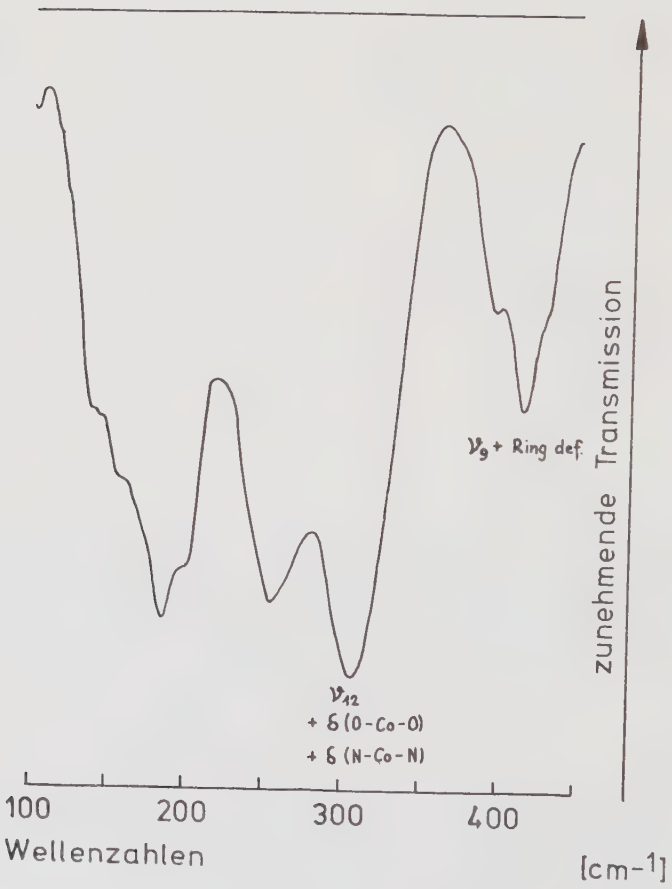


Abb. 82 FIR - Spektrum von $4CoC_2O_4 \cdot 5NH_3$



IR-Zuordnungen bei 4 $CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

4 CoC_2O_4 ·5 NH_3	$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$	βCoC_2O_4 ·2 H_2O	βCoC_2O_4 ·2 H_2O	Zuordnung
3380	-	-	-	ν_{sym} + ν_{as} NH_3
3355	-	-	-	
3285	3300	-	-	
3200	3120	-	-	
2970	-	-	-	?
2930	-	2938	-	?
1660	~ 1600 (sehr breit)	-	-	δ_{as} NH_3
1615	~ 1600	1605	1628	ox ν_6
1482	-	1484	-	ox ν_5
1368	-	1375	1365	ox ν_2
1323	1305	1322	1320	ox ν_1
1265	1370	-	-	$\delta_{sym.}$ NH_3
1250	1348	-	-	
917	904	917	918	ox ν_4
852	-	-	-	?
800	771	819	826	ox ν_3
736	-	-	-	?
665	665	668	-	ox ν_{11}
608	876	-	-	$\rho(NH_3)$
592	-	-	-	
519	-	550	492	ν(Co-N) + ν(Co-O)
503	488	480	475	+ ox ν_8, ν_{10}
417		ox ν_9		
396		+ Ring-Deformationsschwingung		
308		δ (N-Co-N) + δ(O-Co-O) + ox ν_{12}		

Unter der Ringdeformationsschwingung wird die des Fünfrings verstanden, als dessen Eckpunkte ein Kobalt-Ion, die beiden Kohlenstoffatome des Oxalations sowie die beiden dazu cis-ständigen Oxalat-Sauerstoffatome zu denken sind.

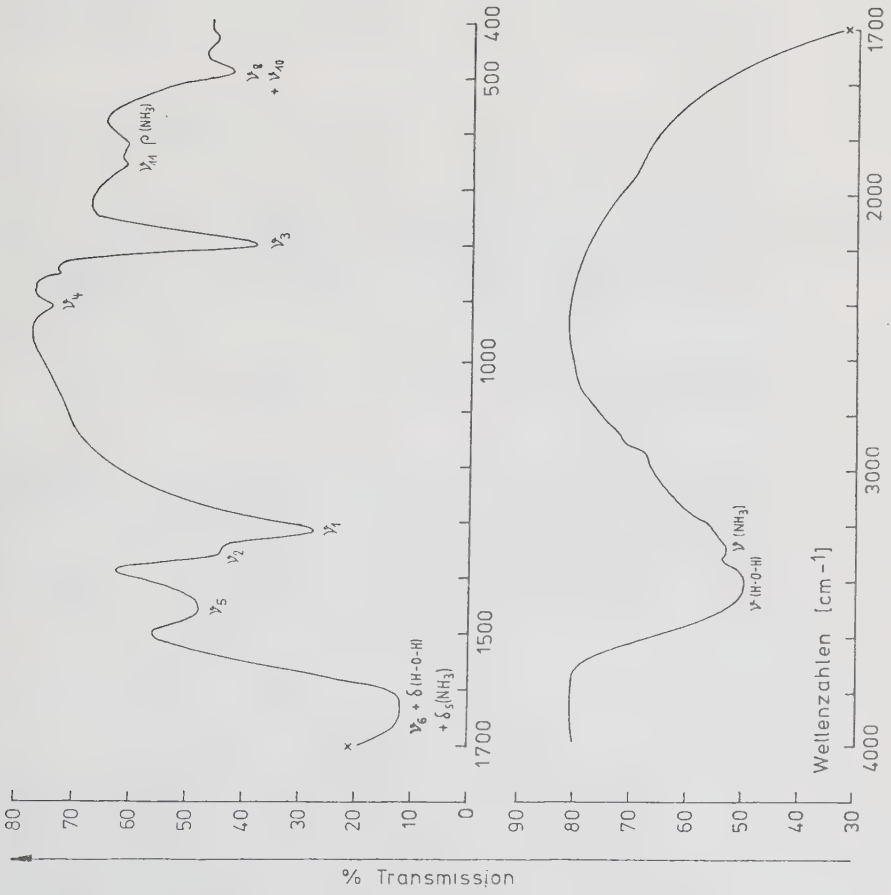
3.6.2.9 $8\ CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$

Zum Abschluß dieses Kapitels sei das IR-Spektrum der obenstehenden Verbindung gezeigt. Die zugehörige Tabelle erlaubt den Vergleich mit den Spektren anderer Oxalate, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Man sieht, daß wohl starke Ähnlichkeiten auftreten, jedoch keine Übereinstimmung. Die daraus zu ziehenden Folgerungen wurden im Allgemeinen Teil behandelt.

Wellenzahlen [cm^{-1}]					Zuordnung
CuC_2O_4 $+0{,}1H_2O$	$4CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$	β-CoC_2O_4 $\cdot 2\ H_2O$	β-CoC_2O_4 $\cdot 0{,}1\ H_2O$	$8\ CoC_2O_4$ $\cdot NH_3 \cdot H_2O$	
3445	-	3380	3345	3420	$\nu_{sym} + \nu_{as}$(O-H
-	3285	-	-	3280	$\nu_{sym} + \nu_{as}(NH_3)$
1650	1615	1628	1605	1640	$\nu_6 + \delta$ H-O-H+ν_sN
1440	1482	-	1484	1460	ν_5
1367	1368	1363	1375	1355	ν_2
1320	1323	1319	1322	1318	ν_1
923	918	920	917	915	ν_4
-	852	-	-	852	?
822	800	828	819	800	ν_3
669	665	655	658	660	ν_{11}
-	608	-	-	621	ρNH_3
509	519	492	480	492	$\nu_8 + \nu_{10}$
-	-	-	-	430	?

Abb. 83

IR - Spektrum von β-$CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$



3.7 EGA-DTA-Messungen

Messeprinzip und apparative Ausführung der Differenzthermoanalyse sind hinlänglich bekannt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden muß. Anders die Gasdetektionsanalyse, im angelsächsischen Sprachraum Effluen Gas Analysis, EGA, genannt.[6)]

Sie ist für die Verfolgung heterogener Reaktionen an festen Stoffen bei meist linear gesteigerter Temperatur geeignet, wenn eines oder mehrere der Reaktionsprodukte ein Gas ist oder in gasförmigem Zustand aus der Probe entweicht.
Das Prinzip der Methode besteht darin, daß über die Probe ein Trägergasstrom geleitet wird, dessen Wärmeleitfähigkeit vorher und nachher gemessen wird; diese Werte werden miteinander verglichen. Tritt nun aus der Probe im Verlauf der Reaktion eine gasförmige Komponente aus, so ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des nun entstandenen Gasgemisches und man erhält ein EGA-Signal. Da die Fremdgaskonzentration dem Momentanumsatz direkt proportional ist, ist die Gasdetektionsmethode differenzierend, der Gesamtumsatz muß der Kurvenfläche entnommen werden /33/.
Legt man auf möglichst hohe Empfindlichkeit Wert, so wird man ein Trägergas wählen, dessen Wärmeleitfähigkeit sich von dem des Reaktionsgases möglichst weit unterscheidet.
Die Empfindlichkeit der Methode ist weiterhin abhängig vom Gasmengenstrom G, derjenigen Menge des Trägergases, die pro Minute die Apparatur durchfließt. Es ist ohne weiteres einsichtig, daß die Empfindlichkeit mit steigendem G sinkt, da dann die relative Momentankonzentration des Fremdgases geringer wird.

---

6) Für die Anfertigung der Arbeit stand ein Gasdetektionsgerät der Firma Netzsch G.m.b.H. Selb, Gerätetyp 403/1 EGA zur Verfügung.

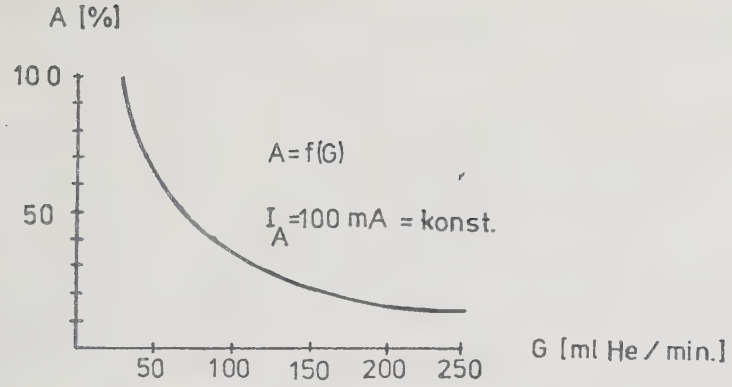


Abb. 84: Empfindlichkeit der Peakfläche A = f(G) /79/

Letzlich hängt die Empfindlichkeit noch vom Brückenstrom des Detektors ab. Mit steigendem Strom nimmt die Betriebstemperatur und damit auch die Empfindlichkeit zu. Diese Abhängigkeit ist in der Abb. 85 dargestellt. Der Erhöhung der Empfindlichkeit sind durch die Belastbarkeit der Hitzedrähte gewisse Grenzen gesetzt.

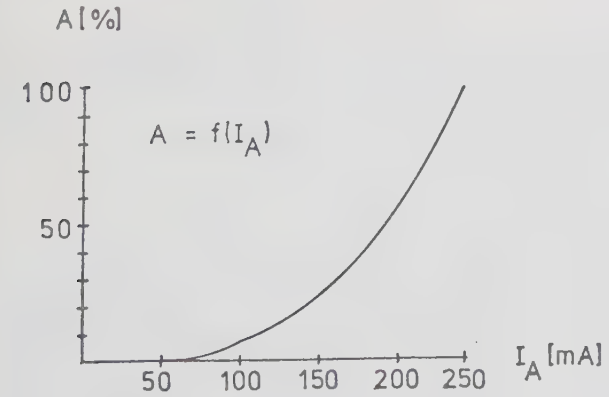


Abb. 85: Empfindlichkeit der Peakfläche A = f(I_A) /79/

Auf die Möglichkeit der Beeinflussung des EGA-Signals durch rasche Molzahländerungen im Gasstrom wurde bereits im Allgemeinen Teil an entsprechender Stelle eingegangen. Bei der Mehrzahl der hier untersuchten Reaktionen

spielte dieser Effekt keine Rolle (da die Molzahländerungen pro Zeit unter der Empfindlichkeitsgrenze lagen).

3.7.1 Beschreibung der Apparatur

3.7.1.1 Gasreinigung und Gasdosierung

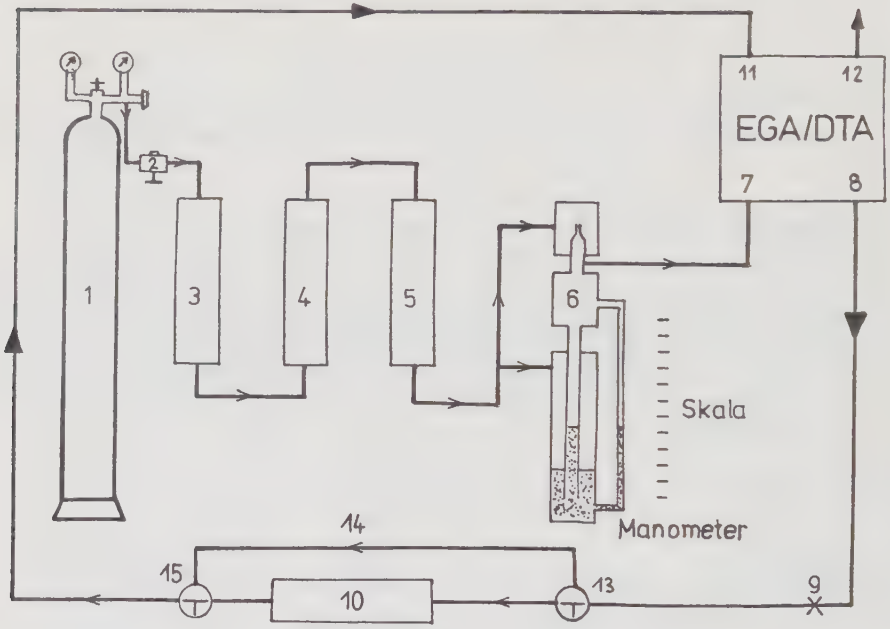


Abb. 86 Schematische Darstellung der Apparatur
1 Gasvorrat, 2 Dosierventil, 3 Katalysator zur O_2-Entfernung, 4 -5 P_2O_5-Filter zur Gastrocknung, 6 Kapillare mit Staustrahlrohr, 7 Referenzeingang der EGA, 8 Referenzausgang der EGA, 9 Ventil, mit dem Fremdgas zur Prüfung des Filters in den Gasstrom eingespült werden kann, 10 Filter, 11 EGA-Meßeingang, 12 EGA Ausgang, 13,14 und 15 Dreiweghähne und Rohrleitung zur Kurzschließung des Filters.
Die Pfleilrichtung gibt die Richtung des Gasdurchflusses an.

Das aus der Gasflasche (1) entnommene Trägergas wird mit einem Drosselventil (2) auf die gewünschte Durchflußgeschwindigkeit eingestellt. Nach Be-

freiung von Sauerstoffresten durch den BTS-Katalysator (3) und Trocknung mit di-Phosphorpentoxid (4 und 5) baut sich an der Kapillare (6) ein konstanter Druck auf, der mit dem gekoppelten Flüssigkeitsmanometer gemessen wird.

Dieser konstante Druck hat seinerseits ein konstantes Ausströmen des Gases durch die Kapillare zur Folge. Da Ausströmungsgeschwindigkeit und Manometerstand proportional sind, kann das Manometer direkt auf ml Gas/min geeicht werden.
Die nachfolgende Abbildung zeigt detailliert das Schaltbild des EGA-Detektors, die Zahlen in Klammern entsprechen denselben Zahlen der vorhergehenden Abbildung.

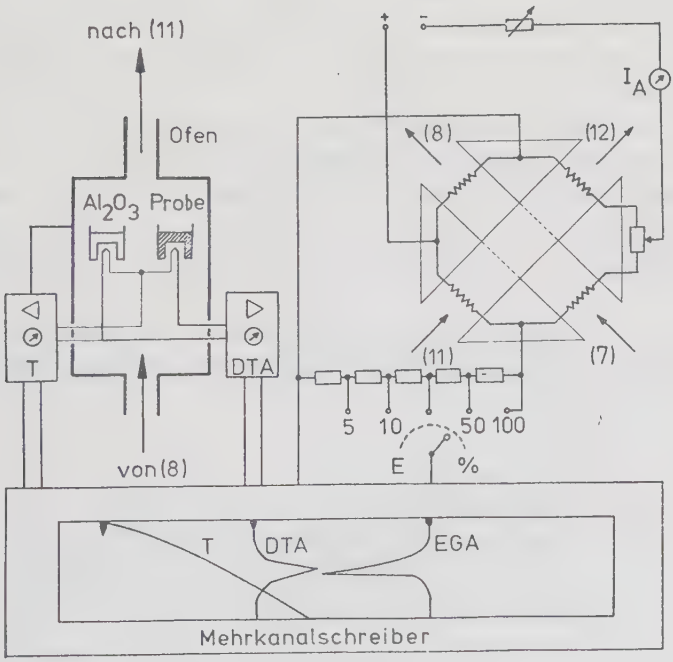


Abb. 87 Schaltbild des EGA-Detektors /33/

Nähere Erläuterungen im nachfolgenden Text.
Wie Abb. 87 zu entnehmen ist, werden bei der EGA-Methode vier Wärmeleitfähigkeitszellen in einer Brückenschaltung angeordnet. Zwischen den Punkten C, C' und D wird der Brücke der Brückenstrom I_A zugeführt, das Potentiometer

dient zur Symmetrierung der Brücke. Herrschen nun in der Referenzhälfte und der vom Reaktionsgasstrom durchstrichenen Meßhälfte der Brücke exakt gleiche Bedingungen, so ist auch der Wärmetransport von allen 4 Hitzdrähten gleich, die Brücke bleibt symmetrisch. Wird jedoch der Wärmetransport durch irgendeinen Mechanismus in Referenz- und Meßhälfte ungleich, so erfolgt eine Widerstandsänderung beider Halbzellen zueinander, was bei der oben beschriebenen Schaltung zur Folge hat, daß zwischen den Punkten A und B eine Spannung auftritt, die vom Schreiber als EGA-Signal registriert wird.
Das Prinzip der Wärmeleitfähigkeitszelle beruht also auf der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines Drahtes (im vorliegenden Fall Rhenium-Wolfram-Hitzdrähte).
Neben den vorstehend aufgeführten Parametern ist die Größe und Form der EGA-Kurve, insbesonders auch ihr Verhältnis von Peakfläche zu Peakhöhe, noch vom Papiervorschub des registrierenden Schreibers, der "Schreibergeschwindigkeit" abhängig.
Die einzelnen Ergebnisse der EGA-Messungen wurden ausführlich im Allgemeinen Teil aufgezeigt und diskutiert. Deshalb soll es im folgenden genügen, die exakten apparativen Daten sowie die Einwaagen und jeweiligen Atmosphären der EGA-Messungen tabellarisch aufzuführen, die im Allgemeinen Teil abgebildet sind.

Die Heizraten betrugen in allen Fällen 2 K/min, die Proben wurden alle in Korundtiegel eingewogen. Die Großbuchstaben in der Spalte "Einwaage" stehen für folgende Substanzen:

A: Kupferoxalat + 0,1 Wasser
B: α-Kupferdiamminoxalat
C: α-Kobalt(II)-oxalatdihydrat (monoklin)
D: β-Kobalt(II)-oxalatdihydrat (orthorhombisch)
E: Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat

Experimentell und apparative Daten zu den abgebildeten EGA-DTA-Messungen

Abb. Nr.	Einwaage [mg]	Atmosphäre	Gasmengen-strom	Schreiber-geschwind.	EGA Empfindlich-keit	EGA Detektor-strom	DTA Empfind-lichkeit
			[ml/min]	[mm/h]	[%]	[mA]	[mV]
5	25,6 A	Helium	40	120	20	160	± 0,05
5	108,5 A	Helium	40	120	20	160	± 0,05
8	25,2 A	Stickstoff	30	120	50	60	± 0,05
8	105,2 A	Stickstoff	30	120	50	60	± 0,05
14	6,0 B	Helium	40	160	50	160	± 0,05
15	7,6 B	Helium	40	160	50	160	± 0,05
16	95,2 B	Stickstoff	15	120	10	60	± 0,05
30	31,4 C	Helium	50	120	20	160	± 0,05
33	93,0 C	Stickstoff	25	120	50	60	± 0,05
33	92,8 D	Stickstoff	25	120	50	60	± 0,05
40	17,5 E	Helium	40	120	20	160	± 0,05
44	43,1 E	Stickstoff	25	120	50	60	± 0,05
45	7,8 E	Wasserstoff	100	120	50	200	± 0,05
46	29,2 E	Sauerstoff	45	120	20	100	± 0,05

3.8 TG-DTG-DTA-Messungen

Für diese Messungen stand ein Netzsch-Simultan-Thermo-Analysengerät STA 429 zur Verfügung, das es gestattet, an ein und derselben Probe gleichzeitig

Thermogravimetrie TG
Differentialthermogravimetrie DTG
Differenzthermoanalyse DTA

durchzuführen.
Die Atmosphäre, in der die Probe untersucht wird, kann durch Spülen des Ofeninnenraums mit Gas beliebig gewählt werden. Korrosive Gase erfordern jedoch durch Gegenspülung mit Inertgas einen erheblichen Aufwand.

Wie bei den EGA-Messungen wurden auch hier die Ergebnisse im Allgemeinen Teil ausführlich diskutiert. Es soll deshalb ebenfalls genügen, von den im Allgemeinen Teil abgebildeten Meßkurven, Einwaagen, apparative Daten und Atmosphären tabellarisch aufzuführen.

Die in der Spalte "Einwaage" eingetragenen Großbuchstaben stehen für folgende Substanzen:

A: Kupferoxalat + 0,1 Wasser
B: α-Kupferdiamminoxalat
C: α-Kobalt(II)-oxalatdihydrat
D: β-Kobalt(II)-oxalatdihydrat
E: Kobalt(III)-hexamminoxalattetrahydrat
F: Kobalt(III)-hexamminoxalat
G: $4\ CoC_2O_4 \cdot 5\ NH_3$

Experimentelle und apparative Daten zu den abgebildeten TG-DTG-DTA-Messungen

Abb. Nr.	Einwaage [mg]	Atmosphäre	Schreiber-geschwindigkeit [mm/h]	Empfindlichkeit DTG [mV]	Empfindlichkeit DTA [mV]	Tiegel	Heizrate [K/min]
9	181,1 A	Luft	120	± 0,25	± 0,10	Platin	2
10	158,6 A	Helium	120	± 0,50	± 0,05	Platin	2
17	128,5 B	Luft	60	± 0,25	± 0,05	Platin	1
18	141,0 B	Argon	60	± 0,25	± 0,05	Korund	1
19	135,7 B	Argon	60	± 0,25	± 0,05	Korund	1
34	152,7 C	Luft	120	± 0,25	± 0,05	Platin	2
35	173,8 C	Luft	120	± 0,25	± 0,05	Platin	2
36	122,8 C	Argon	60	± 0,25	± 0,05	Korund	1
36	124,0 D	Argon	60	± 0,25	± 0,05	Korund	1
47	112,3 E	Luft	120	± 0,01	± 0,10	Platin	2
48	126,7 E	Argon	60	± 0,01	± 0,05	Korund	1
48	112,7 F	Argon	60	± 0,01	± 0,05	Korund	1
49	95,8 E	Helium	120	± 0,01	± 0,05	Korund	2
39	86,2 G	Argon	60	± 0,25	± 0,05	Platin	1

4 LITERATURVERZEICHNIS

/1/ H.Schmittler, Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 10, 581-604, (1968)

/2/ W.Hädrich, Selektiver Nachweis verschiedener Gase bei der Thermischen Analyse, Zulassungsarbeit, Tübingen 1974

/3/ R.Deyrieux, C.Berro und A.Péneloux, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 , 25-34, (1973)

/4/ J.P.Lagier, R.Ouhaes und C.Paulmier, Bull. Soc. Chim. Fr., 1082-1088, (1964)

/5/ R.David, Bull. Soc. Chim. Fr., 719-736, (1960)

/6/ P.D.Garn und J.E.Kessler, Anal. Chem., 32, 1563-1565, (1960)

/7/ P.D.Garn und J.E.Kessler, Anal. Chem., 33, 953-954, (1961)

/8/ D.Dollimore, D.L.Griffiths und D.Nicholson, J.Chem. Soc., 2617-2623, (1963)

/9/ K.Nagase, K.Sato und N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 48/2, 439-442, (1975)

/10/ D.Mehandjev und E.Nikolova, Thermochimica Acta, 23, 117-124, (1978)

/11/ F.Ephraim, Chem. Ber., 52, 955, (1919)

/12/ M.Z.Herschkowitsch, Z.Anorg. Allg. Chem., 173, 244, (1928)

/13/ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 60 Band 2, S. 731-732, Berlin, Heidelberg, New York, 1961

/14/ J.Garaj, J.C.S. Chem. Commun., 904-905, (1968)

/15/ J.Garaj und G.Lundgren, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 42, 216-224, (1977)

/16/ H.Langenfelderova, Thermochimica Acta, 5, 303-309, (1973)

/17/ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 68 Band 2, S. 64-65, Berlin, (1932)

/18/ L.Gmelin, Handbuch der Organischen Chemie, Band 1, S. 860, Heidelberg, (1848)

/19/ L.Kekedy, P.Kröbl, A.Szurkos und E.Kekedy, Studia Universitatum Victor Babes et Bolyai, Serie 1, Band III, Nr. 4, 104, (1958)

/20/ Landolt-Börnstein, Neue Serie Gruppe II, Band 2, S. 2-338, Heidelberg,(1976)

/21/ Witte-Weiss, Magnetochemie, S. 155-166, Weinheim 1973

/22/ L.Dubicki, C.M.Harris, E.Kokot und R.L.Martin, Inorg. Chem., 5, 93-100, (1966)

/23/ B.N.Figgis und D.J.Martin, Inorg. Chem., 5, 100-104, (1966)

/24/ A.A.G.Tomlinson und B.J.Hathaway,J.Chem. Soc. A, 2578-2583, (1968)

/25/ J.Schmelz, T.Miyazawa, S. Mizushima, T.J.Lane und J.V.Quagliano, Spectrochimica Acta, 9, 51-58, (1957)

/26/ J.Fujita, K.Nakamoto und M.Kobayashi, J.Phys. Chem., 61, 1014-1015, (1957)

/27/ K.Nakamoto, IR-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 210 f., New York, London 1963

/28/ F.Douvillé, C.Duval und J.Lecompte, Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 548-570, (1942)

/29/ J.N.van Niekerk und F.R.L. Schoening, Acta Crystallographica, 5, 196 (1952)

/30/ O.Asai, M.Kishita und M.Kubo J.Phys.Chem., 63, 96, (1959)

/31/ E.N.Maslen und B.M.O'Connor, Acat Crystallographica, 20, 824, (1966)

/32/ J.Ploquin, Bull. Soc. Chim. Fr., 757, (1951)

/33/ D.Krug, Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von und an festen Stoffen, Habilitationsschrift, Tübingen 1971

/34/ D.Krug und W.Hädrich, Thermochimica Acata, 15, 179-188, (1976)

/35/ D.Krug, Thermochimica Acta, 10, 217-226, (1974)

/36/ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr.14, Teil C 4, S.202-210, Berlin, Heidelberg, New York, 1975

/37/ wie /21/

/38/ wie /35/

/39/ Hofmann-Rüdorff, Anorganische Chemie, 19.Auflage, S. 456, Braunschweig 1966

/40/ M.Grunze, W.Hirschwald und S.Krebs, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 102, 57-78, (1976)

/41/ W.Hädrich unveröffentlichte Versuche

/42/ H.Kienitz (Herausgeber), Massenspektrometrie, S. 153, Weinheim, 1968

/43/ D.Schultze, Differentialthermoanalyse, 2. Auflage, S.28, Berlin 1972

/44/ wie /42/

/45/ wie /42/, S.446

/46/ C.J.Ballhausen und Chr.Klixbüll Jørgensen, Acta Chimica Scandinavica, 9, 397-404, (1955)

/47/ E.König, Structure and Bonding, Reprint from Vol.9, Berlin, Heidelberg, New York, 1971

/48/ F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 2.Auflage, S.815, Weinheim 1970

/49/ H.L.Schläfer und G.Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S.92, Frankfurt 1967

/50/ W.Z.Biltz, Z.Anorg. Allg.Chem., 170, 182, (1928)

/51/ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.Nr.48, Teil B, 8. Auflage, S.50, Berlin 1930

/52/ A.F.Trotman-Dickenson (Herausgeber), Comprehensive Inorganic Chemistry, Band 3, S.1091 f., Oxford 1973

/53/ J.M.Terrasse, H.Poulet und J.P.Mathieu, Spectrochimica Acta,20, 305-315, (1964)

/54/ G.M.Barrow, R.H.Krueger und F.Basolo, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 340, (1956)

/55/ N.Sheppard und B.D.Powell, J.Chem.Soc., 3108, (1956)

/56/ L.Sacconi, A.Sabatini und P.Gaus, Inorg. Chem., 3, 1772 (1954)

/57/ T.Shimanouchi und J.Nakagawa, Spektrochimica Acta, 18, 89-100, (1962)

/58/ wie /27/ S. 149

/59/ B.N.Figgis und J. Lewis, Progr. Inorg. Chem., 6, 37, (1964)

/60/ P.M.de Wolf, Acta Crystallographica, 10, 590 (1957)

/61/ J.W.Visser, J.Appl. Cryst., 2, 89, (1969)

/62/ M.Kohler, Z.Anal.Chem., 138, 9-18, (1953)

/63/ F.Ephraim, Berichte, 42, 3850 f., 1909

/64/ W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 227, Darmstadt 1957

/65/ R.C.Weast (Herausgeber), Handbook of Chemistry and Physics, 50th Edition, S. F 152, Cleveland/Ohio 1970

/66/ V.S.Sastri und C.H.Langford, Canadien Journal of Chemistry, 47, 4237-4240, (1969)

/67/ T.B.Joyner und F.H.Verhoek, J.Am. Chem. Soc., 83, 1069, (1961§

/68/ Landolt-Börnstein, II.Band 5.Teil Bandteil b, S.362, Berlin, Heidelberg, New York, 1968

/69/ F.W.Küster, Logarithmische Rechentafeln, 61-64. Auflage, S. 179, Berlin 1951

/70/ wie /23/

/71/ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, S. 39

/72/ wie /71/, S. 36

/73/ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr.14, Teil C 4, S. 210, Berlin, Heidelberg, New York, 1975

/74/ P.W.Selwood, Magnetochemistry, 2nd Edition, London 1956

/75/ wie /69/ S. 204

/76/ wie /66/

/77/ wie /36/

/78/ J.Fujita, A.E.Martell und K.Nakamoto, J.Chem.Phys., 36 No. 2, 325-345, (1962)

/79/ Firma Netzsch Gmb.H. Betriebsanleitung für EGA-Gasdetektion, Gerätetyp 6.840.0, Ausgabe I, 531-540/Stu. 1.74

Lebenslauf

Am 1. August 1948 wurde ich als Sohn des Technischen Fernmeldeassistenten Hans Hädrich und dessen Ehefrau Elfriede, geb. Hunn, in Langenargen am Bodensee geboren.

Schulbildung und Studium:

1955 - 1958 Volksschule in Riedlingen an der Donau
1958 - 1960 Volksschule in Ravensburg
1960 - 1968 Neues Gymnasium Ravensburg
Reifezeugnis dieser Schule am 19. Juni 1968

Seit Wintersemester 1968/69 Studium der Chemie und Biologie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
Ab Wintersemester 1969/70 zwei Jahre studentisches Mitglied der Studienkommission Chemie Lehramt.

13. Juli 1970 Zwischenprüfung in Chemie und Biologie.
Von Januar 1971 bis Oktober 1972 studentisches Mitglied des Senatsausschuß für Hochschuldidaktik.
15. Januar 1973 mündliche Staatsexamensprüfung in Chemie.
11. Januar 1974 mündliche Staatsexamensprüfung in Biologie.

Vom 27. März 1974 bis 28. August 1974 Zulassungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien unter Anleitung von Prof. Dr. D. Krug im Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen.

Von Oktober 1974 bis November 1978 Anfertigung der Dissertation
"Kontinuierliche und diskontinuierliche Verfolgung des thermischen Zerfalls von Kupfer- und Kobaltoxalaten"
unter der Anleitung von Prof. Dr. D. Krug im oben erwähnten Laboratorium.

Meine Ausbildung in Chemie verdanke ich den Herren Professoren und Dozenten

E. Bayer, W. Braun, J. Gelinek, S. Kemmler-Sack, D. Krug, E. Lindner, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Naumer, D. Oelkrug, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F.F. Seelig, J. Stadler, H. Stegmann, J. Strähle, E. Stumpp, H. Suhr.

Meine Ausbildung in Biologie verdanke ich den Herren Professoren und Dozenten

H.D. Frey, K.G. Grell, K.P. Hardeler, O. Klee, W. Kretschmar, E. Kulzer, K. Mägdefrau, W.E. Mayer, C. Meier-Brock, H. Metzner, F.P. Möhres, K. Mörike, B. Röttger, H. Schönammsgruber, B. Schwemmle, W. Seyfert, K. Wegmann, H. Zähner, K. Zetsche.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145